

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)特許公報 (B 2)

(31)特許出願公告番号

特公平6-75172

(24) (44)公告日 平成6年(1994)9月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C	7/305			
	7/32			
	7/42			

発明の数 2 (全 83 頁)

(21)出願番号	特願昭62-49051	(71)出願人	999999999 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	昭和62年(1987)3月4日	(72)発明者	坂上 恵 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内
(65)公開番号	特開昭63-214752	(72)発明者	南嶋 靖司 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内
(43)公開日	昭和63年(1988)9月7日	審査官	原 健司

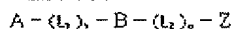
(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料及びその処理方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、下記一般式(1)で表わされる漂白促進剤放出型カプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(1)



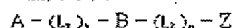
式中、Aは現像主薬酸化物との反応により、 $(L_1)_n-B-(L_2)_m-Z$ との結合が断裂する基を表わし、 L_1 はAより開裂後 $B-(L_2)_m-Z$ との結合が断裂する基を表わし、BはA $\leftarrow L_1$ より開裂した後、現像主薬酸化物と反応して $(L_1)_n-Z$ との結合が断裂する基を表わし、 L_2 はBより開裂した後Zとの結合が断裂する基を表わし、ZはA $\leftarrow(L_1)_n-B-(L_2)_m$ より開裂後、漂白促進作用を示

2

す基を表わす。vおよびwは0または1を表わす。

【請求項2】 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、下記一般式(1)で表わされる漂白促進剤放出型カプラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料を露色処理後、水洗することなしに漂白定着浴中で処理することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

一般式(1)



10 式中、Aは現像主薬酸化物との反応により、 $(L_1)_n-B-(L_2)_m-Z$ との結合が断裂する基を表わし、 L_1 はAより開裂後 $B-(L_2)_m-Z$ との結合が断裂する基を表わし、BはA $\leftarrow L_1$ より開裂した後、現像主薬酸化物と反応して $(L_1)_n-Z$ との結合が断裂する基を表わし、 L_2 はBより開裂した後Zとの結合が断裂する基を表わし、Z

(2)

特公平6-75172

3

はA-(L₁)-B-(L₂)より開裂後、漂白促進作用を示す基を表わす。vおよびwは0または1を表わす。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は、漂白促進剤放出型カプラーを含むハロゲン化銀写真感光材料に関する。

(従来の技術)

漂白工程を含む方法によつて色素像を形成するのに有用な写真材料は公知でありかつ市場で使用されている。このような材料および方法は、例えばザ・テオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス(The Theory of the Photographic Process)、第4版、T.H.James編集、462~463頁および335~361頁に記載されている。このような写真材料に漂白促進剤放出型カプラーを使用することは、Research Disclosure、1973年、Item No.11449および特開昭61-201247号に記載されている。

しかしながら、これらの漂白促進剤放出カプラーの離脱基である漂白促進剤は、現像液が未使用の状態ではある程度の効果を示すが、現像液等が漂白液、漂白定着液にもちこまれた通常のランニング状態では漂白促進効果がかなり劣化することを発見した。

この現象は以下のように考えられる。

現像液中で漂白促進剤カプラーから離脱されて漂白剤は、現像液に吸着する。この場合の活性種はチオール又はジスルフィド体ということができ、いずれか特定することはむずかしい。がチオールは空気酸化等によつてジスルフィドを生成する(特にアルカリ溶液中で速い)ことが知られており(日本化学会編「新実験化学講座 第14巻」p1735、丸善(1978))。現像処理中にはジスルフィドになっているのではないかと推察される。

さて、生成したチオール又はジスルフィドは現像液中に存在する亜硫酸イオンによつて攻撃を受けチオールスルフォネートを生成することが知られている(L.C.Schorreter "Sulfur Dioxide", p.145, Pergamon Press (1956)に記載がある)。よつて、前述のようにランニング状態において漂白促進効果が劣化することは現像液から漂白液に持ちこまれた亜硫酸イオンによつてチオール、もしくはジスルフィドがチオールスルフォネートイオンになり、現像液への吸着力をうしなつてしまうことに原因があると考えられる。

よつて、これら公知の漂白促進剤放出カプラーは実際のランニング状態での漂白促進効果が不十分であり、更に*

*改良が望まれていた。

又、カップリング位置にチオエーテル基を有するカプラーは、例えば米国特許第3,227,554号、同4,293,691号に記載されている。これらのカプラーはいわゆるDIRカプラー、2当量カプラーとしては有用であるが、漂白促進効果としては不十分であり、むしろ悪化させるものもあつた。

【発明が解決しようとする問題点】

従つて本発明の目的は、

10 第1にランニング状態においても漂白促進効果が劣化しない新規な漂白促進剤カプラーを提供することである。

第2に銀漂白速度が速く、迅速処理が可能なハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理法が提供することである。

(問題点を解決するための手段)

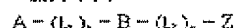
上記の目的は、

(1)支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、下記一般式(1)で表わされる漂白促進剤放出型カプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料、

および

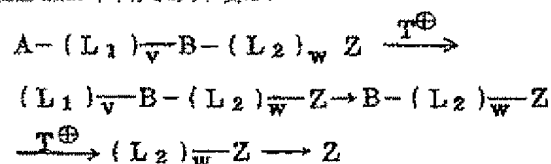
(2)支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、下記一般式(1)で表わされる漂白促進剤放出型カプラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料を、発色現像後、水洗することなしに漂白定着浴中で処理することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法によつて達成された。

30 一般式(1)



式中、Aは現像主薬酸化体との反応により、(L₁)-B-(L₂)-Zとの結合が開裂する基を表わし、L₁はAより開裂後B-(L₂)-Zとの結合が開裂する基を表わし、BはA-(L₁)より開裂した後、現像主薬酸化体と反応して(L₁)-Zとの結合が開裂する基を表わし、L₂はBより開裂した後Zとの結合が開裂する基を表わし、ZはA-(L₁)-B-(L₂)より開裂後漂白促進作用を示す基を表わす。vおよびwは0または1を表わす。

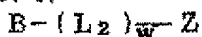
40 一般式(1)で表わされる化合物が現像時にZを放出する反応過程は下記の反応式によつて表わされる。



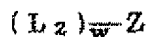
50 式中、A、L₁、B、L₂、Z、vおよびwは一般式(1)において説明したのと同じ意味を表わし、T[⊕]は現像主薬

5

酸化物を表わす。
上記反応式において、



より



を生成する反応が本発明の優れた効果を特徴づける。すなわちこの反応はT[⊖]と



との二次反応である。つまりその反応速度はおのれの濃度に依存する。したがってT[⊖]が多量に発生しているところでは



は



をただちに生成する。それと対照的にT[⊖]が少量しか発生しないところでは



は



を速く生成する。このような反応過程が上記反応過程と相まってZの作用を効果的に発現する。

次に一般式(I)で示される化合物について詳しく説明する。

一般式(I)においてAは詳しくはカブラー残基または酸化還元基を表わす。

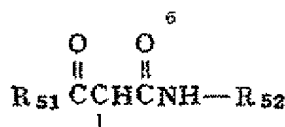
Aがカブラー残基を表わすとき公知のものを利用できる。例えばイエローカブラー残基(例えば銅錯体メチレン型カブラー残基)、マゼンタカブラー残基(例えば5-ピラゾロン型、ピラゾロイミダゾール型、ピラゾロトリアゾール型などのカブラー残基)、シアンカブラー残基(例えばフェノール型、ナフトール型などのカブラー残基)、および無色カブラー残基(例えばインダノン型、アセトフェノン型などのカブラー残基)が挙げられる。また、米特許第4,315,070号、同4,183,752号、同3,961,959号または同4,171,223号に記載のヘテロ環型のカブラー残基であつてもよい。

一般式(I)においてAがカブラー残基を表わすときAの好ましい例は下記一般式(Cp-1)。(Cp-2)、(Cp-3)、(Cp-4)、(Cp-5)、(Cp-6)、(Cp-7)、(Cp-8)、(Cp-9)または(Cp-10)で表わされるカブラー残基であるときである。これらのカブラーはカップリング速度が大きく好ましい。

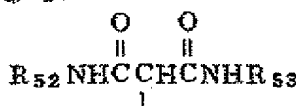
一般式(Cp-1)

(3)

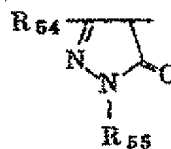
特公平6-75172



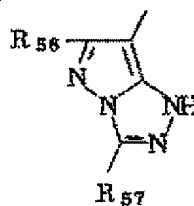
一般式(Cp-2)



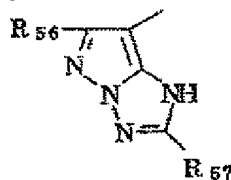
一般式(Cp-3)



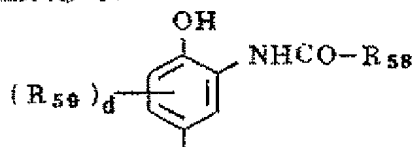
一般式(Cp-4)



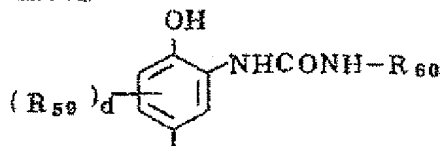
一般式(Cp-5)



一般式(Cp-6)

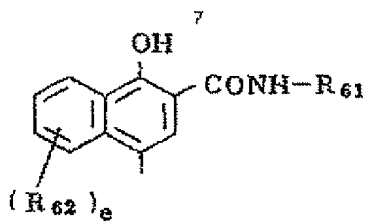


一般式(Cp-7)

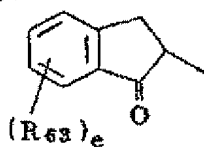


50 一般式(Cp-8)

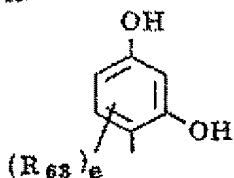
(4) 特公平6-75172



一般式 (Cp-9)



一般式 (Cp-10)



* 上式においてカブリング位より派生している自由結合手は、カブリング離脱基の結合位置を表わす。

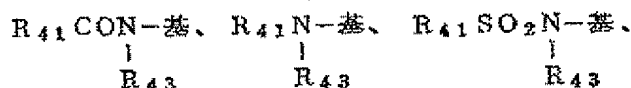
上式において、 $R_{61}, R_{62}, R_{63}, R_{64}, R_{65}, R_{66}, R_{67}, R_{68}, R_{69}, R_{70}, R_{71}$ または R_{62} が耐延散基を含む場合、それは炭素数の総数が8ないし40、好ましくは10ないし30になるように選択され、それ以外の場合、炭素数の総数は15以下が好ましい。ビス型、テロマー型またはポリマー型のカブラーの場合には上記の置換基のいずれかが二個基を表わし、繰り返し単位などを連続する。この場合には炭素数の範囲は規定外であつてもよい。

以下に $R_6, \sim R_{62}, d$ および e について詳しく説明する。

以下で R_6 は脂肪族基、芳香族基または複素環基を表わし、 R_7 は芳香族基または複素環基を表わし、 R_8, R_9 および R_{10} は水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表わす。

R_{11} は R_{12} と同じ意味を表わす。 R_{13} および R_{14} は各々 R_2 と同じ意味を表わす。 R_{15} は R_1 と同じ意味の基。

20

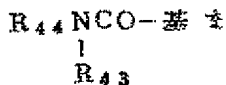


R_{41} S-基、 R_{42} O-基、

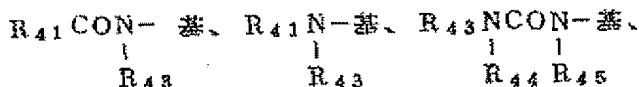


*たは $\text{N}=\text{C}$ -基を表わす。 R_1 は R_2 と同じ意味を表わす。 R_6 および R_7 は各々 R_1 基と同じ意味の基、 R_8, S -30 基、 R_9, O -基、

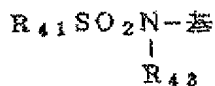
R_{41}, OOC -基、



*



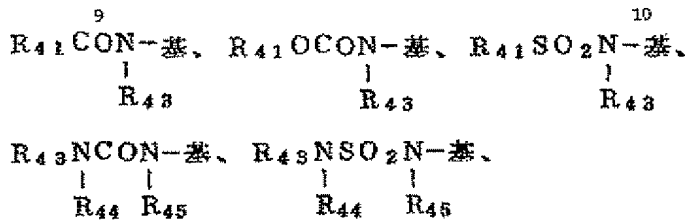
または



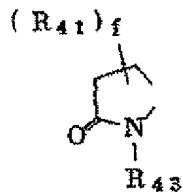
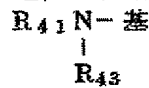
を表わす。 R_6 は R_1 と同じ意味の基を表わす。 R_7 は R_2 と同じ意味の基。

(5)

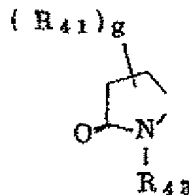
特公平6-75172



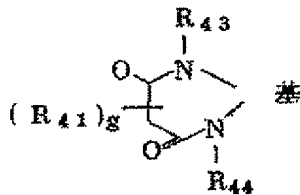
R₄₁O-基、R₄₁S-基、ハロゲン原子または



*を表わす。dは0ないし3を表わす。dが複数のとき複
 10 数個のR₄₃は同じ置換基または異なる置換基を表わす。
 またそれぞれのR₄₃が2価基となつて連続し、環状構造
 を形成してもよい。環状構造を形成するための2価基の
 * 例としては

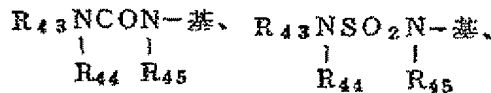


または

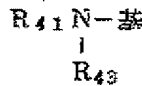


*が挙げられる。ここでfは0ないし4の整数、gは0な
 いし2の整数、を各々表わす。R₄₃はR₄₁と同じ意味の基
 を表わす。R₄₄はR₄₁と同じ意味の基を表わす。R₄₅はR₄₁
 と同じ意味の基。R₄₁CONH-基、R₄₁OCONH-基、R₄₁SO₂NH-
 H-基、

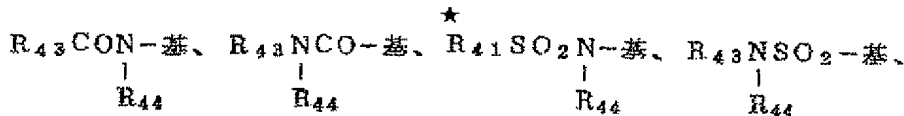
※30



R₄₁O-基、R₄₁S-基、ハロゲン原子または



★を表わす。R₄₁はR₄₁と同じ意味の基。



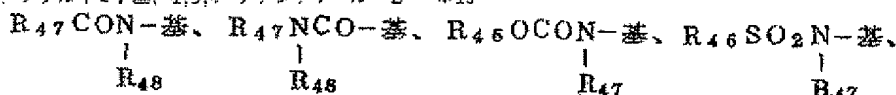
R₄₁SO₂-基、R₄₁OCO-基、R₄₁O-SO₂-基、ハロゲン原
 子、ニトロ基、シアノ基またはR₄₁CO-基を表わす。e
 は0ないし4の整数を表わす。複数个のR₄₁またはR₄₃が
 あるとき各々同じものまたは異なるものを表わす。
 上記において脂肪族基とは炭素数1~32、好ましくは1
 ~22の飽和または不飽和、鎖状または環状、直鎖または
 分岐、置換または無置換の脂肪族炭化水素基である。代

表的な例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、
 イソプロピル基、ブチル基、(1)-ブチル基、(1)
 -ブチル基、(1)-アミル基、ヘキシル基、シクロヘ
 キシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、1,1,3,
 3-テトラメチルブチル基、デシル基、ドデシル基、ヘ
 キサデシル基、またはオクタデシル基が挙げられる。
 50 芳香族基とは炭素数6~20、好ましくは置換もしくは無

11

置換のフェニル基、または置換もしくは無置換のナフチル基である。

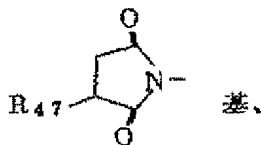
複素環基とは炭素数1~20、好ましくは1~7の、複素原子として窒素原子、酸素原子もしくはイオウ原子から選ばれる、好ましくは3員ないし8員環の置換もしくは無置換の複素環基である。複素環基の代表的な例としては2-ピリジル基、4-ピリジル基、2-チエニル基、2-フリル基、2-イミダゾリル基、ピラジニル基、2-ピリミジニル基、1-イミダゾリル基、1-インドリル基、フタルイミド基、1,3,4-チアジアゾール-2-



R₄₇NSO₂-基、R₄₆SO₂-基、R₄₇OCO-基、



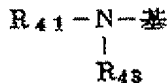
R₄₈と同じ意味の基、



R₄₆OCO-基、R₄₇OSO₂-基、シアノ基またはニトロ基が挙げられる。ここでR₄₆は脂肪族基、芳香族基、または複素環基を表わし、R₄₇、R₄₈およびR₄₉は各々脂肪族基、芳香族基、複素環基または水素原子を表わす。脂肪族基、芳香族基または複素環基の意味を前に定義したのと同じ意味である。

次にR₄₁、~R₄₃、dおよびeの好ましい範囲について説明する。

R₄₁は脂肪族基または芳香族基が好ましい。R₄₂、R₄₃およびR₄₄は芳香族基が好ましい。R₄₅はR₄₁CONH-基、または



が好ましい。R₄₆およびR₄₇は脂肪族基、R₄₈O-基、またはR₄₈S-基が好ましい。R₄₉は脂肪族基または芳香族基が好ましい。一般式(Cp-6)においてR₄₉はクロール原子、脂肪族基またはR₄₁CONH-基が好ましい。dは1または2が好ましい。R₄₆は芳香族基が好ましい。一般式(Cp-7)においてR₄₆はR₄₁CONH-基が好ましい。一般式(Cp-7)においてdは1が好ましい。R₄₇は脂肪族基または芳香族基が好ましい。一般式(Cp-8)においてeは0または1が好ましい。R₄₆としてはR₄₆OCO-

(6)

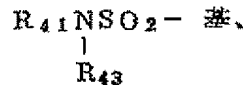
特公平6-75172

12

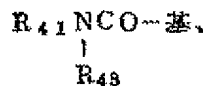
*イリル基、ベンゾオキサゾール-2-イリル基、2-キノリン基、2、4-ジオキソ-1,3-イミダゾリジン-5-イリル基、2,4-ジオキソ-1,3-イミダゾリジン-3-イリル基、スクシンイミド基、フタルイミド基、1,2,4-トリアゾール-2-イリル基または1-ピラゾリル基が挙げられる。

前記脂肪族炭化水素基、芳香族基および複素環基が置換基を有するとき代表的な置換基としては、ハロゲン原子、R₄₁O-基、R₄₁S-基、

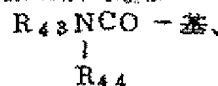
H-基、R₄₁CONH-基、またはR₄₁SO₂NH-基が好ましくこれらの置換位置はナフトール環の5位が好ましい。一般式(Cp-9)においてR₄₁としてはR₄₁CONH-基、R₄₁SO₂NH-基、



R₄₁SO₂-基、



ニトロ基またはシアノ基が好ましい。一般式(Cp-10)においてR₄₃は



R₄₁OCO-基またはR₄₁CO-基が好ましい。

次にR₄₂、~R₄₅の代表的な例について説明する。

R₄₂としては(1)-ブチル基、4-メトキシフェニル基、フェニル基、3-[2-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)ブタンアミド]フェニル基、4-オクタデシルオキシフェニル基またはメチル基が挙げられる。R₄₃およびR₄₄としては2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル基、2-クロロ-5-ヘキサデシルスルホンアミドフェニル基、2-クロロ-5-テトラデカンアミドフェニル基、2-クロロ-5-(4-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)ブタンアミド)フェニル基、2-クロロ-5-[2-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)ブタンアミド]フェニル基、2-メトキシフェニル基、2-メトキシ-5-テトラデシルオキシカルボニルフェニル基、2-クロロ-5-(1-エトキシカルボニルエトキシカルボニル)フェニル基、2-ピリジ

40

50

(7)

特公平6-75172

13

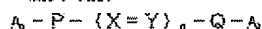
ニル基、2,4-ジクロロフェニル基、2-クロロ-5-(1-ドデシルオキシカルボニルエトキシカルボニル)フェニル基、2-クロロフェニル基または2-エトキシフェニル基が挙げられる。R₆としては3-(2-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)ブタンアミド)ベンズアミド基、3-{4-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)ブタンアミド}ベンズアミド基、2-クロロ-5-テトラデカンアミドアニリノ基、5-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシアセトアミド)ベンズアミド基、2-クロロ-5-ドデセニルスクシニミドアニリノ基、2-クロロ-5-{2-(3-1-ブチル-4-ヒドロキシシフエニル)テトラデカンアミド}アニリノ基、2,2-ジメチルプロパニミド基、2-(3-ペンタデシルフェノキシ)ブタンアミド基、ピロリジノ基またはN,N-ジブチルアミノ基が挙げられる。R₆としては、2,4,6-トリクロロフェニル基、2-クロロフェニル基、2,5-ジクロロフェニル基、2,3-ジクロロフェニル基、2,6-ジクロロ-4-メトキシフェニル基、4-(2-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)ブタンアミド)フェニル基または2,6-ジクロロ-4-メタンスルホニルフェニル基が好ましい例である。R₆としてはメチル基、エチル基、イソプロピル基、メトキシ基、エトキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、3-フェニルウレイド基、3-ブチルウレイド基、または3-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)プロピル基が挙げられる。R₆としては3-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)プロピル基、3-[4-{2-(4-(4-ヒドロキシシフエニル)スルホニル)フェノキシ}テトラデカンアミド]フェニル]プロピル基、メトキシ基、エトキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、1-メチル-2-(2-オクタチルオキシ-5-(2-オクタチルオキシ-5-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル)スルホニアミド)エチル基、3-[4-(4-ドデシルオキシシフエニル)スルホニアミド]フェニル]プロピル基、1,1-ジメチル-2-(2-オクタチルオキシ-5-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル)スルホニアミド]エチル基、またはドデシルチオ基が挙げられる。R₆としては2-クロロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、ヘキサフルオロプロピル基、1-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)プロピル基、3-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)プロピル基、2,4-ジ-1-アミルメチル基、またはフリル基が挙げられる。R₆としてはクロル原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、2-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)ブタンアミド基、2-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)ヘキサナアミド基、2-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)オクタナアミド基、2-(2-クロロフェノキシ)テトラデカンアミド基、2,2-ジメチルプロパニミド基、2-[4-(4-ヒドロキシシフエニル)スルホニル]フェノキシ]テトラ

14

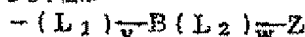
デカンアミド基、または2-(2-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)アセトアミド)フェノキシ]ブタンアミド基が挙げられる。R₆としては4-シアノフェニル基、2-シアノフェニル基、4-ブチルスルホニルフェニル基、4-プロピルスルホニルフェニル基、4-エトキシカルボニルフェニル基、4-N,N-ジエチルスルホニルフェニル基、3,4-ジクロロフェニル基または3-メトキシカルボニルフェニル基が挙げられる。R₆としてはドデシル基、ヘキサデシル基、シクロヘキシル基、ブチル基、3-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)プロピル基、4-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)ブチル基、3-ドデシルオキシプロピル基、2-テトラデシルオキシシフエニル基、1-ブチル基、2-(2-ヘキシルデシルオキシ)フェニル基、2-メトキシ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル基、2-ブチルシフエニル基または1-ナフチル基が挙げられる。R₆としてはイソブチルオキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、フェニルスルホニルアミド基、メタンスルホニアミド基、ブタンスルホニアミド基、4-メチルベンゼンスルホニアミド基、ベンズアミド基、トリフルオロアセトアミド基、3-フェニルウレイド基、ブチルカルボニルアミノ基、またはアセトアミド基が挙げられる。R₆としては2,4-ジ-1-アミルフェノキシアセトアミド基、2-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)ブタンアミド基、ヘキサデシルスルホニアミド基、N-メチル-N-オクタデシルスルホニアミド基、N,N-ジオクタチルスルホニアミド基、ドデシルオキシカルボニル基、クロール原子、フッ素原子、ニトロ基、シアノ基、N-3-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)プロピルスルホニアミド基、メタンスルホニル基、N-[4-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)ブチル]カルバモイル基またはヘキサデシルスルホニル基が挙げられる。

一般式 (I) においてAが酸化還元基を含まずとき、詳しくは下記一般式 (II) で表わされるものである。

一般式 (II)



式中、PおよびQはそれぞれ独立に酸素原子または置換もしくは無置換のイミノ基を表わし、n個のXおよびYの少なくとも1個は



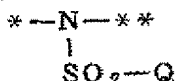
を置換基として有するメチン基を表わし、その他のXおよびYは無置換もしくは無置換のメチン基または窒素原子を表わし、nは1ないし3の整数を表わし(n個のX、n個のYは同じものもしくは異なるものを表わす)、A_nおよびA_nはおのおの水素原子またはアルカリにより除去されうる基を表わす。ここでP、X、Y、Q、A_nおよびA_nのいずれか2つの置換基が2価基となつて連結し環状構造を形成する場合も包含される。例えば(X=Y)。

15

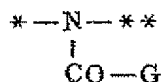
がベンゼン環、ピリジン環などを形成する場合である。PおよびQが置換または無置換のイミノ基を表わすとき、好ましくはスルホニル基またはアシル基で置換されたイミノ基であるときである。

このときPおよびQは下記のように表わされる。

一般式(N-1)



一般式(N-2)



ここに*印はA₁またはA₂と結合する位置を表わし、**印は-(X=Y)の自由結合手の一方と結合する位置を表わす。

式中、Gで表わされる基は炭素数1~32、好ましくは1~22の直鎖または分岐、鎖状または環状、飽和または不飽和、置換または無置換の脂肪族基(例えばメチル基、エチル基、ベンジル基、フェノキシブチル基、イソプロピル基など)、炭素数6~10の置換または無置換の芳香族基(例えばフェニル基、4-メチルフェニル基、1-ナフチル基、4-ドデシルオキシルフェニル基など)、またはヘテロ原子として窒素原子、イオウ原子もしくは酸素原子より選ばれる4員ないし7員環の複素環基(例えば2-ピリジル基、1-フェニル-4-イミダゾリル基、2-フリル基、ベンゾチエニル基など)が好ましい例である。

一般式(II)においてPおよびQは好ましくはそれぞれ独立に酸素原子または一般式(N-1)で表わされる基である。

A₁およびA₂がアルカリにより除去される基(以下、プレカカーサー基という)を表わすとき、好ましくはアシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミドイル基、オキサゾリル基、スルホニル基などの加水分解される基、米国特許第4,009,029号に記載の逆マイケル反応を利用した型のプレカカーサー基、米国特許第4,310,512号に記載の環開裂反応の後発生したアニオンを分子内求核基として利用する型のプレカカーサー基、米国特許第3,674,478号、同3,932,480号もしくは同3,993,661号に記載のアニオンが共役系を介して電子移動しそれにより開裂反応を起こさせるプレカカーサー基、米国特許4,335,250号に記載の環開裂後反応したアニオンの電子移動により開裂反応を起こさせるプレカカーサー基または米国特許4,363,865号、同4,419,618号に記載のイミドメチル基を利用したプレカカーサー基が挙げられる。

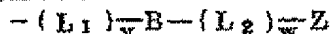
(8)

特公平6-75172

16

一般式(II)において好ましくはPが酸素原子を表わし、A₁が水素原子を表わすときである。

一般式(II)においてさらに好ましくは、XおよびYが、置換基として

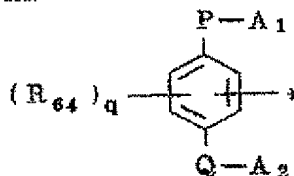


を有するメチン基である場合を除いて他のXおよびYが置換もしくは無置換のメチン基であるときである。

一般式(II)で表わされる基のなかで特に好ましいものは下記一般式(III)または(IV)で表わされる。

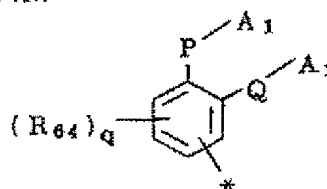
19 一般式(III)

一般式(III)



一般式(IV)

20



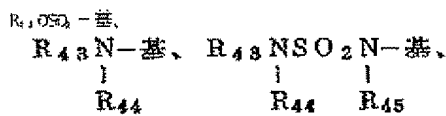
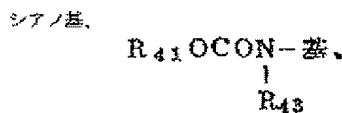
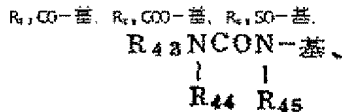
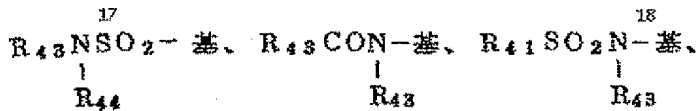
式中、*印は(L₁), B(L₂), Zの結合する位置を表わし、P, Q, A₁およびA₂は一般式(II)において説明したのと同じ意味を表わし、R₆₄は置換基を表わし、qは0, 1ないし3の整数を表わす。qが2以上のとき2つ以上のR₆₄は同じでも異なってもよく、また2つのR₆₄が隣接する炭素上の置換基であるときにはそれぞれ2個基となつて連続した環構造を表わす場合も包含する。そのときはベンゼン環台環となり例えばナフタレン類、ベンゾノルボルネン類、クロマン類、インドール類、ベンゾチオフェン類、キノリン類、ベンゾフラン類、2,3-ジヒドロベンゾフラン類、インダン類、またはインデン類などの環構造となり、これらはさらに1個以上の置換基を有してもよい。これらの縮合環に置換基を有するときの好ましい置換基の例、およびR₆₄が縮合環を形成していないときのR₆₄の好ましい例は以下に挙げるものである。すなわち、R₆₄基、ハロゲン原子、R₆₄O-基、R₆₄S-基、

30 一般式(III)においてPおよびQは好ましくはそれぞれ独立に酸素原子または一般式(N-1)で表わされる基である。

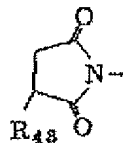
A₁およびA₂がアルカリにより除去される基(以下、プレカカーサー基という)を表わすとき、好ましくはアシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミドイル基、オキサゾリル基、スルホニル基などの加水分解される基、米国特許第4,009,029号に記載の逆マイケル反応を利用した型のプレカカーサー基、米国特許第4,310,512号に記載の環開裂反応の後発生したアニオンを分子内求核基として利用する型のプレカカーサー基、米国特許第3,674,478号、同3,932,480号もしくは同3,993,661号に記載のアニオンが共役系を介して電子移動しそれにより開裂反応を起こさせるプレカカーサー基、米国特許4,335,250号に記載の環開裂後反応したアニオンの電子移動により開裂反応を起こさせるプレカカーサー基または米国特許4,363,865号、同4,419,618号に記載のイミドメチル基を利用したプレカカーサー基が挙げられる。

40 R₆₄OC-基、R₆₄SO₂-基。

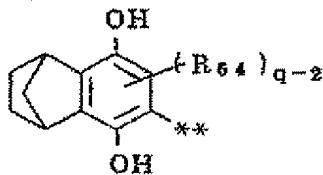
(9) 特公平6-75172



または



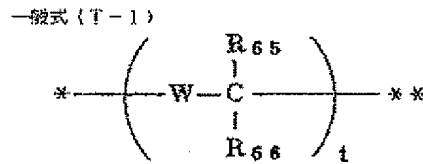
基が挙げられる。
 ここでR₄₁、R₄₃、R₄₄およびR₄₅は前に説明したのと同じで意味である。R₄₃の代表的な例としては以下の例が挙げられる。すなわち、メチル基、エチル基、n-ブチル基、メトキシ基、メチルチオ基、ドデシルチオ基、3-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)プロピルチオ基、N-3-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)プロピルカルバモイル基、N-メチル-N-オクタデシルカルバモイル基、メトキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、プロピルカルバモイル基、ヒドロキシル基またはN,N-ジオクチルカルバモイル基が挙げられる。2つのR₄₃環構造を形成する例としては



で表わされる基が挙げられる。
 一般式(III)および(IV)において、PおよびQは好ましくは酸素原子を表わす。
 一般式(III)および(IV)においてR₆₁およびR₆₂は好ましくは水素原子を表わす。

一般式(1)においてL₁およびL₂で表わされる基は本発明において用いても用いなくてもよい。用いない方が好ましいが、目的に応じて適宜選択される。L₁およびL₂で表わされる基を用いるときには以下の公知の連結基などが挙げられる。

10 (1)ヘミアセタールの開裂反応を利用する基例えば米国特許第4,146,396号、特開昭60-249148号および同60-249149号に記載があり下記一般式で表わされる基である。ここに*印は一般式(II)において左側に結合する位置を表わし、**印は一般式(II)において右側に結合する位置を表わす。

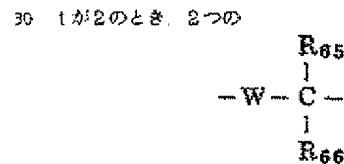


20

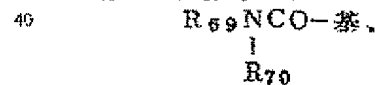
式中、Wは酸素原子、イオウ原子または

$$\begin{array}{c}
 -N\text{-基} \\
 | \\
 R_{67}
 \end{array}$$

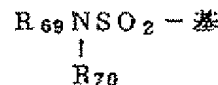
を表わし、R₆₅およびR₆₆は水素原子または置換基を表わし、R₆₇は置換基を表わし、tは1または2を表わす。



は同じものもしくは異なるものを表わす。R₆₅およびR₆₆が置換基を表わすときおよびR₆₇の代表的な例は各々R₆₈基、R₆₈CO-基、R₆₈SO₂-基、



または



が挙げられる。ここでR₆₈は前に説明したR₄₁と同じ意味の基であり、R₆₉はR₄₃と同じ意味の基である。R₆₈、R₆₉

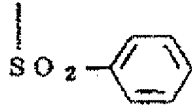
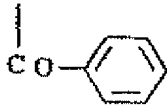
50

(10)

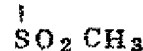
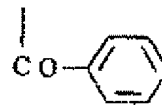
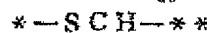
特公平6-75172

19

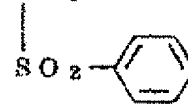
およびR₁の各々は2価基を表わし、連結し、環状構造を形成する場合も包含される。一般式(T-1)で表わされる基の具体的例としては以下のような基が挙げられる。



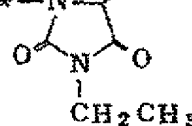
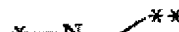
20



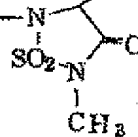
10



20



30



(2) 分子内求核置換反応を利用して開裂反応を起こさせる基

例えば米国特許第4,248,962号に記載のあるタイミング基が挙げられる。下記一般式で表わすことができる。

一般式(T-2)



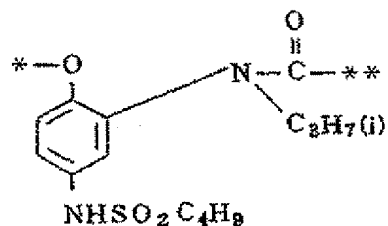
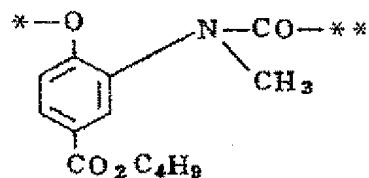
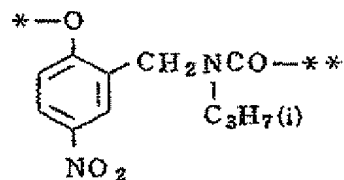
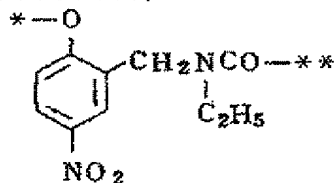
式中、*印は一般式(II)において左側に結合する位置を表わし、**印は一般式(II)において右側に結合する位置を表わし、Nuは求核基を表わし、酸素原子またはイオウ原子が求核種の例であり、Eは求電子基を表わし、Nuより求核攻撃を受けて**印との結合を開裂できる基であり、LinkはNuとEとが分子内求核置換反応することができるように立体的に関係づける連結基を表わす。

50

(11)

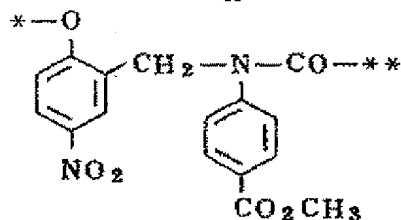
21

一般式 (T-2) で表わされる基の具体例としては例えは以下のものである。

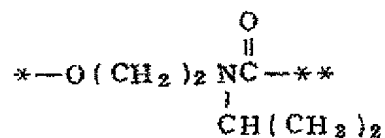


特公平6-75172

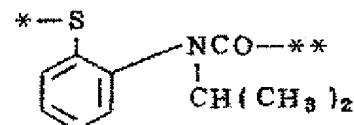
22



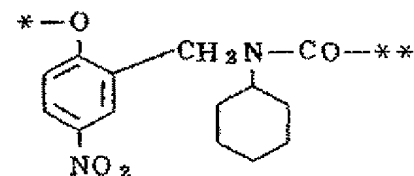
19



20



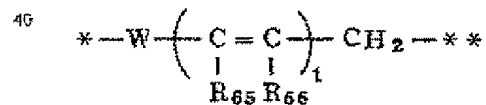
30



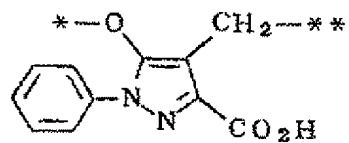
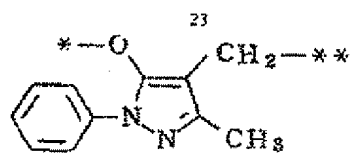
(3) 共役系に沿った電子移動反応を利用して開裂反応を起こさせる基

例えば米国特許第4,409,323号または同4,421,845号に記載があり、下記一般式で表わされる基である。

一般式 (T-3)

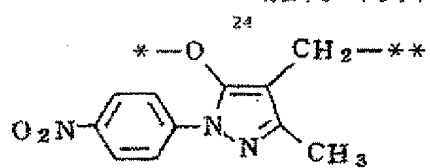


式中、*位、**位、W、R₆₅、R₆₆およびtは(T-1)について説明したのと同じ意味を表わす。具体的には以下のような基が挙げられる。

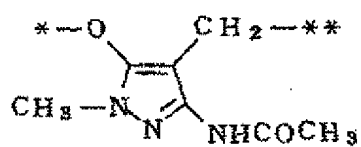


(12)

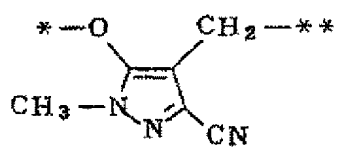
特公平6-75172



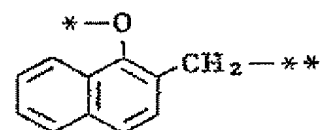
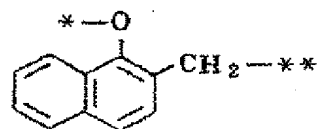
10



20

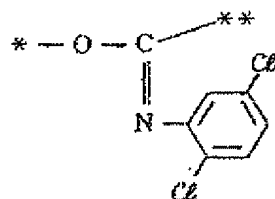
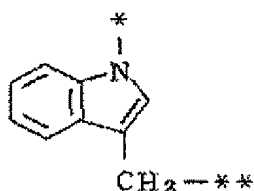
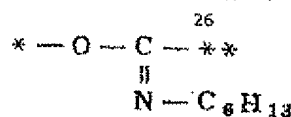
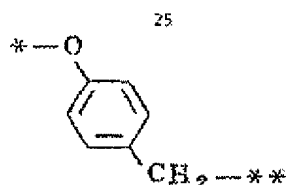


30



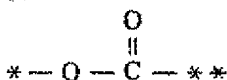
(13)

特公平6-75172

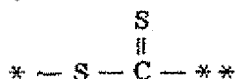


(4) エステルの加水分解による開裂反応を利用する基
 例えは西独公開特許第2,626,315号に記載のある連結基
 であり以下の基が挙げられる。式中*印および**印は 20
 一般式(T-1)について説明したのと同じ意味である。

一般式(T-4)

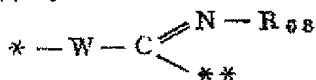


一般式(T-5)

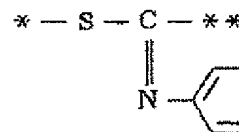
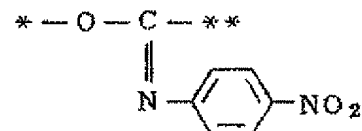
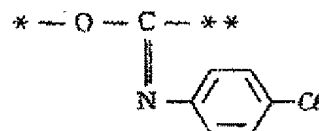
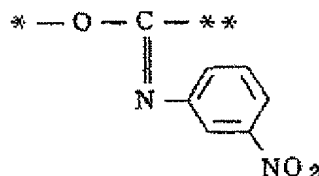


(5) イミンケタールの開裂反応を利用する基
 例えは米国特許第4,546,073号に記載のある連結基であ
 り、以下の一般式で表わされる基である。

一般式(T-6)



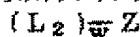
式中、*印、**印およびWは一般式(T-1)におい
 て説明したのと同じ意味であり、R₆₈はR₆と同じ意味を
 表わす。一般式(T-6)で表わされる基の具体的例と
 しては以下の基が挙げられる。 40



一般式(1)においてBで表わされる基は、詳しくはA
 -(L₁)、より開裂した後カブラーとなる基またはA-
 (L₂)、より開裂した後酸化還元基となる基である。
 カブラーとなる基としては例えばフェノール型カブラー
 の場合では水酸基の水素原子を除いた酸素原子において
 50 A-(L₁)と結合しているものである。また5-ピラゾ

27

ロン型カブラーの場合には5-ヒドロキシピラゾールに互変異性した型のヒドロキシル基よりも酸素原子を除いた酸素原子においてA-(L₁)と結合しているものである。これらの例ではそれぞれA-(L₁)より離脱して初めてフェノール型カブラーまたは5-ブラゾロン型カブラーとなる。それらのカブリング位には



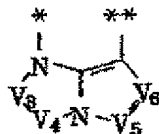
を有するのである。

BがA-(L₁)より開裂してカブラーとなる基を表わすとき、好ましくは下記一般式(V)、(VI)、(VII)または(VIII)で表わされる基である

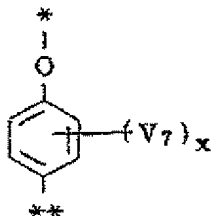
一般式(V)



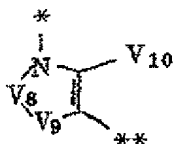
一般式(VI)



一般式(VII)



一般式(VIII)

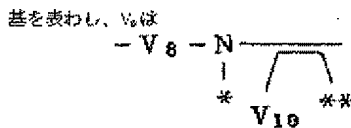


式中、V₁およびV₂は置換基を表わし、V₃、V₄、V₅およびV₆は窒素原子または置換もしくは無置換のメチン基を表わし、V₇は置換基を表わし、xは0ないし4の整数を表わし、xが複数のときV₇は同じものまたは異なるものを表わし、2つのV₇が連結して環状構造を形成してもよい。V₈は-CO-基、-SO₂-基、酸素原子または置換イミノ

(14)

特公平6-75172

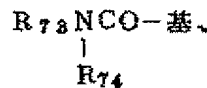
28



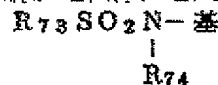
とともに5員ないし8員環を構成するための非金属原子群を表わし、V₉は窒素原子または置換基を表わす。但しV₈およびV₉がそれぞれ2個基を表わし、連結して



とともに5員ないし8員環を形成してもよい。V₈は好ましくはR₇₃基を表わし、V₉はR₇₄基、R₇₅CO-基、



20 R₇₆SO₂-基、R₇₆S-基、R₇₆O-基、または

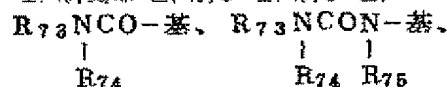


が好ましい例である。V₈およびV₉が連結して環を形成したときの例としてはインデン類、インドール類、ピラゾール類、またはベンゾチオフェン類が挙げられる。

V₈、V₉、V₉、またはV₈が置換メチン基を表わすとき好ましい置換基としてはR₇₆基、R₇₆O-基、R₇₆S-基、またはR₇₆CONH-基が挙げられる。

30

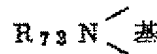
V₈の好ましい例としてはハロゲン原子、R₇₆基、R₇₆CONH-基、R₇₆SO₂NH-基、R₇₆O-基、R₇₆S-基、



R₇₆CO-基またはR₇₆OCC-基が好ましい例である。複数のV₈が連結して環状構造を形成するときの例としてはテトラリン類、キノリン類、オキシインドール類、ベンゾ

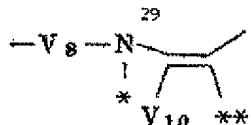
40

ジアゼピン-2,4-ジオン類、ベンズイミダゾール-2-オン類またはベンゾチオフェン類が挙げられる。V₈が置換イミノ基を表わすとき好ましくは

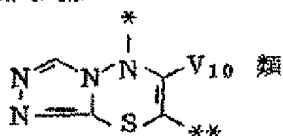


である。

V₈が



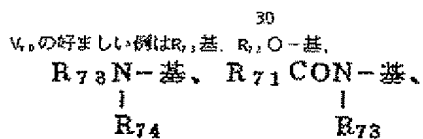
と構成する好ましい環構造はインドール類、イミダゾリノン類、1,2,5-チアジアゾリン-1,1-ジオキソド類、3-ピラゾリン-5-オン類、3-イソオキサゾリン-5-オン類、または



が挙げられる。

(15)

特公平6-75172



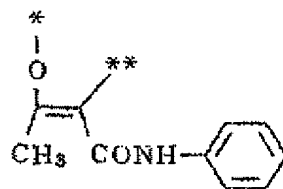
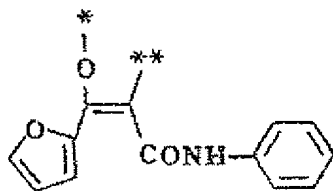
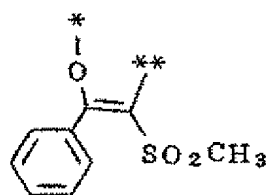
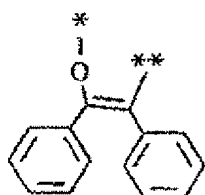
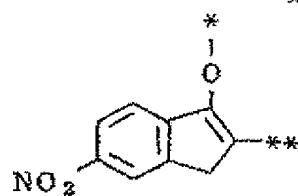
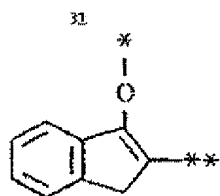
またはR₇S-基である。

前記においてR₁およびR₂は脂肪族基、芳香族基、または複素環基を表わし、R₃、R₄およびR₅は水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表わす。ここで脂肪族基、芳香族基および複素環基は前にR₆について説明したのと同じ意味であるが、但しこれらの基に含まれる総炭素数は好ましくは10以下である。

一般式(V)で表わされる基の具体的な例としては以下の基が挙げられる。以下の式で、*印は一般式(I)において左方に結合する位置を表わし、**印は右方に結合する位置を表わす。

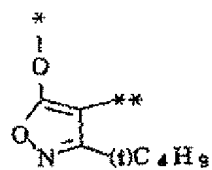
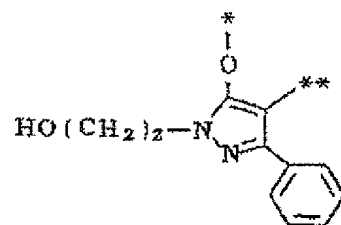
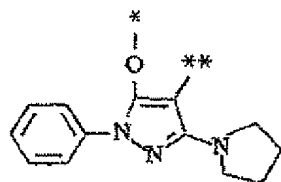
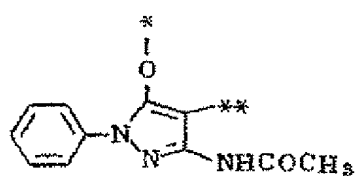
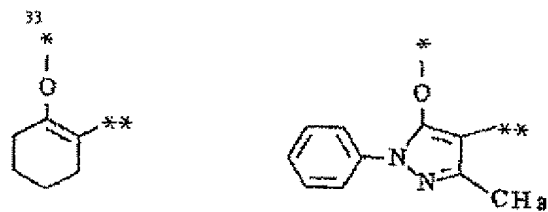
(16)

特公平6-75172



(17)

特公平6-75172



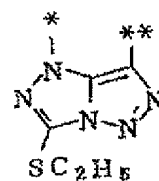
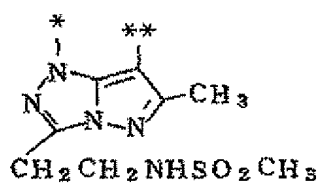
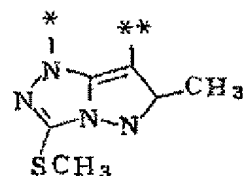
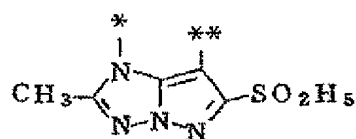
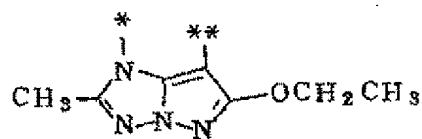
一般式 (VI) で表わされる基の具体的な例としては以下 の基が挙げられる。

(18)

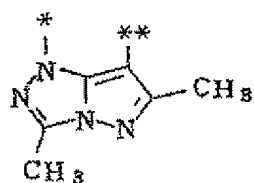
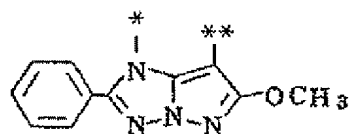
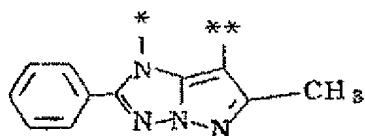
特公平6-75172

35

36



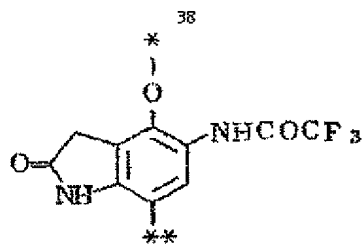
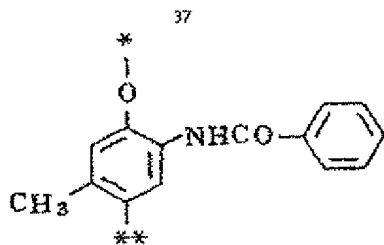
1694



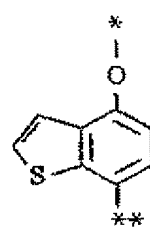
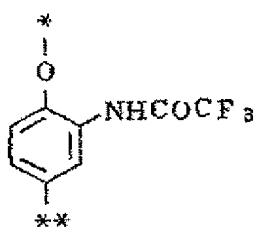
一般式 (VII) で表わされる基の具体的な例としては以下の基が挙げられる。

(19)

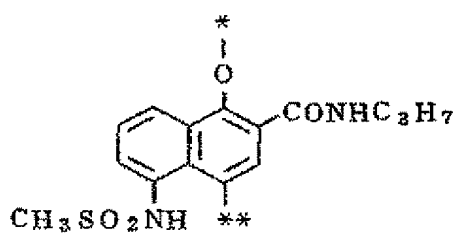
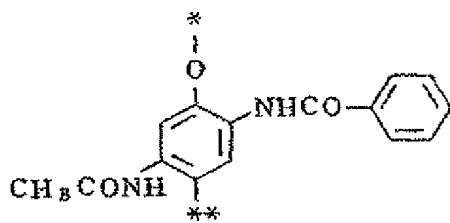
特公平6-75172



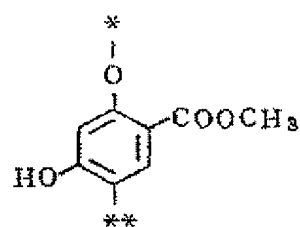
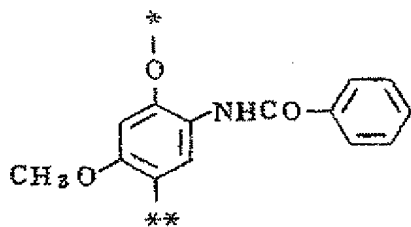
10



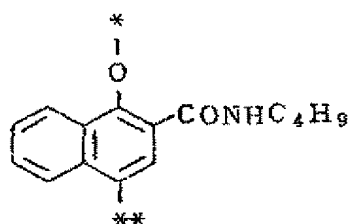
20



30

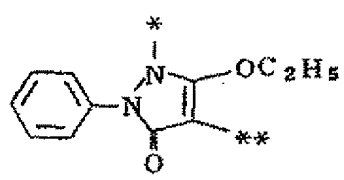
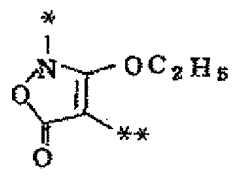
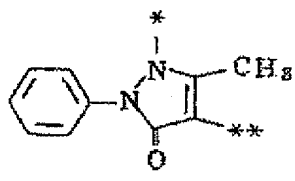
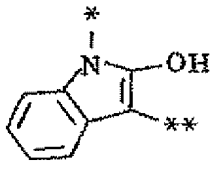
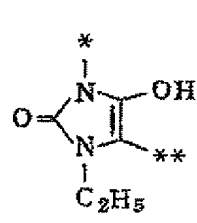
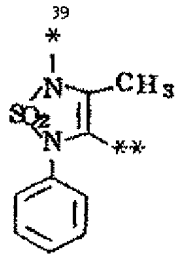


一般式 (VIII) で表わされる基の具体的な例としては以下の表が挙げられる。



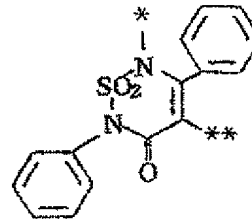
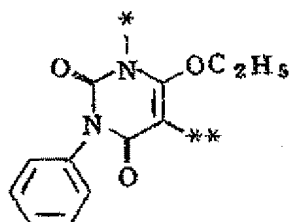
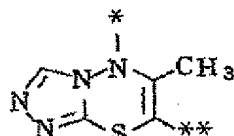
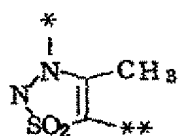
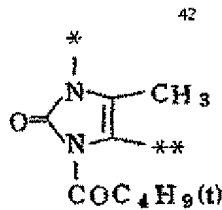
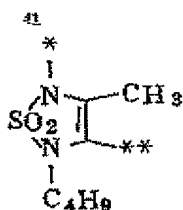
(20)

特公平6-75172



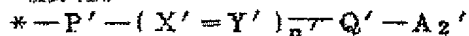
(21)

特公平6-75172

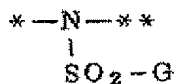
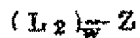


一般式 (I) において B で表わされる基が A-(L) より開裂して酸化還元基となる基を表わすとき、好ましくは下記一般式 (IX) で表わされる基である。

一般式 (IX)



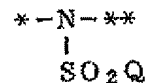
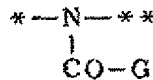
式中、*印は A-(L) と結合する位置を表わし、A'、P'、Q' および n' は一般式 (II) において説明した A₂、P、Q および n とそれぞれ同じ意味を表わし、n' 個の X' および n' 個の Y' の少なくとも 1 個は



式中、G は一般式 (N-1) および (N-2) において説明したのと同じく意味を表わす。

Q' は特に好ましくは酸素原子または

*40



で表わされる基である。

50 一般式 (IX) で表わされる基において特に好ましい基は

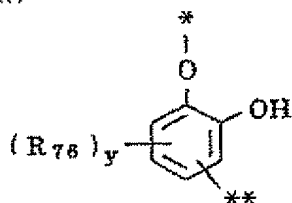
(22)

特公平6-75172

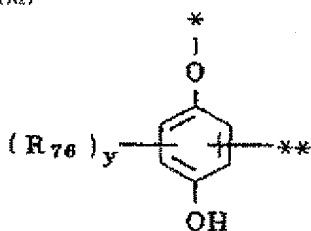
43

下記一般式 (X) または (XI) で表わされるものである。

一般式 (X)



一般式 (XI)

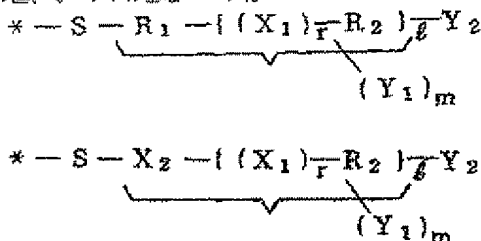


式中、*印はA-(L₁)と結合する位置を表わし、**印は(L₂)と結合する位置を表わす。R₇₆は一般式 (III) または (IV) において説明したR₆と同じ意味であるが、但しR₆に含まれる総炭素数は35以下であり19以下が特に好ましい例である。

yは0でない整数を表わし、yが複数あるとき、R₇₆は同じものまたは異なるものを表わす。また2つのR₇₆が連結し環状構造を形成する場合も包含される。

R₇₆の特に好ましい例としては以下の基が挙げられる。すなわち、アルコキシ基 (例えばメトキシ基、エトキシ基など)、アシルアミノ基 (例えばアセトアミド基、ベンズアミド基など)、スルホンアミド基 (例えばメタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基など)、アルキルチオ基 (例えばメチルチオ基、エチルチオ基など)、カルバモイル基 (例えばN-プロピルカルバモイル基、N-1-ブチルカルバモイル基、N-1-プロピルカルバモイル基など)、アルコキシカルボニル基 (例えばメトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基など)、脂肪族基 (例えばメチル基、エチル基など) *45

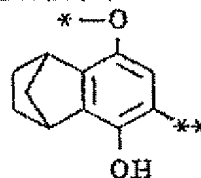
一般式 (XIII)



44

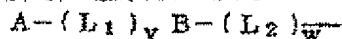
*)、ハロゲン原子 (例えばフルオロ基、クロロ基など)、スルファモイル基 (例えばN-プロピルスルファモイル基、スルファモイル基など)、アシル基 (例えばアセチル基、ベンゾイル基など)、ヒドロキシル基、カルボキシル基、またはヘテロ環チオ基 (例えば1-フェニルチオラゾリル-5-チオ基、1-エチルチオラゾリル-5-チオ基など)、またR₇₆が2つ連結し環状構造を形成する場合の代表的な例としては

19



(*印および**位は一般式 (XI) で説明したのと同じ意味を表わす) が挙げられる。

一般式 (I) においてZで表わされる基は詳しくは公知の環白促進剤基が挙げられる。例えば米国特許第3,693,858号明細書、英国特許第1,138,842号明細書、特開昭53-141623号公報に記載されている如き種々のメルカプト化合物、特開昭53-95630号公報に記載されている如きジスルフィド結合を有する化合物、特公昭53-9854号公報に記載されている如きチアゾリジン誘導体、特開昭53-94927号公報に記載されている如きイソチオ尿素誘導体、特公昭45-8506号公報、特公昭49-26586号公報に記載されている如きチオ尿素誘導体、特開昭49-42349号公報に記載されている如きチオアミド化合物、特開昭55-26506号公報に記載されている如きジチオカルバミン酸塩類、米国特許第4,552,834号明細書に記載されている如きアリーレンジアミン化合物等である。これらの化合物は、分子中に含まれる置換可能なヘテロ原子において、一般式 (I) における



と結合するのが好ましい例である。

Zで表わされる基はさらに好ましくは下記一般式 (XI I)、(XIII) または (XIV) で表わされる基である。

一般式 (XII)

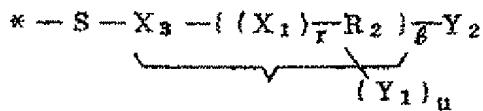
(23)

特公平6-75172

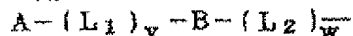
45

46

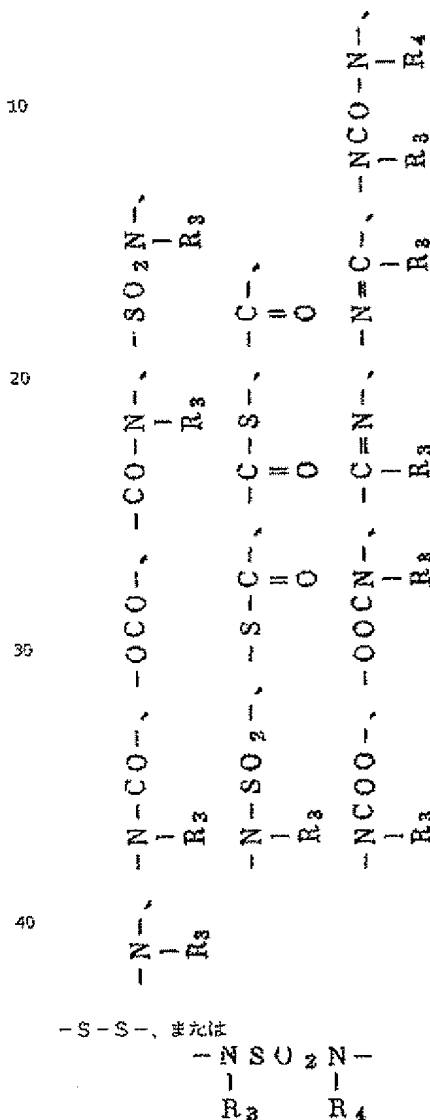
一般式 (XIV)



式中 *印は



と結合する位置を表わし、 R_1 は炭素数1~8好ましくは10
1~5の2価の脂肪族基を表わし、 R_2 は R_1 と同じ意味の
基、炭素6~10の2価の芳香族基または3員ないし8員
環、好ましくは5員もしくは6員環の2価の複素環基を
表わし、 X_1 は-O-, -S-, -CO-, -SO₂-



基を表わし、 X_2 は炭素数6~10の芳香族基を表わし、 X_3
50はSと結合する少なくとも1個の炭素原子を環内に有す

(24)

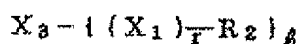
特公平6-75172

47

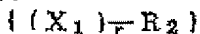
る3員ないし8員環の、好ましくは5員または6員環の複素環基を表わし、 γ_1 はカルボキシル基もしくはその塩、スルホ基もしくはその塩、ヒドロキシル基、ホスホン酸基もしくはその塩、アミノ基(炭素数1~4の脂肪族基で置換されてもよい)、 $-\text{NHSO}_2-\text{R}_1$ もしくは $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{R}_1$ 基を表わし(ここで塩とはナトリウム塩、カリウ*



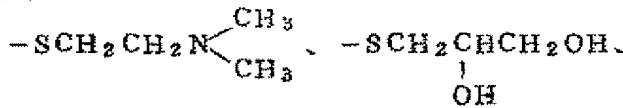
および



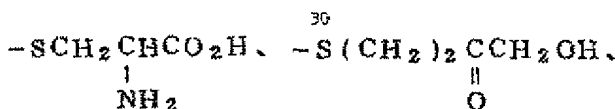
の各々の置換可能な位置において結合し、 m が複数のとき m 個の γ_1 は同じものまたは異なるものを表わし、 l が複数のとき l 個の



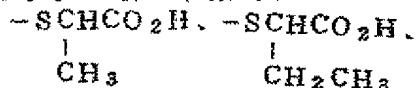
は同じものまたは異なるものを表わす。ここで R_1 、 R_2 および R_3 は各々水素原子または炭素数1~8、好ましくは1~5の脂肪族基を表わす。 R_1 ないし R_2 が脂肪族基を表わすとき鎖状もしくは環状、直鎖もしくは分岐、飽和もしくは不飽和、置換もしくは無置換のいずれであつてもよい。無置換が好ましいが、置換基としては例えばハロゲン原子、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ基、エチルチ*



$-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$,



$-\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NHCOCH}_3)\text{CO}_2\text{H}$,

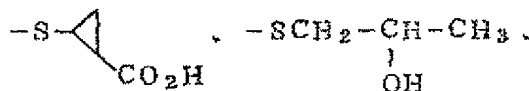


* $-\text{SCH}_2\text{CONHC}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$,

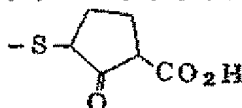
$-\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CO}_2\text{H}$,

$-\text{SCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,

$-\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$,



$-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$,



*ム塩もしくはアンモニウム塩などを意味する。)。 γ_2 は γ_1 で説明したのと同じ意味の基もしくは水素原子を表わし、 r は0または1を表わし、 l は0ないし4の整数を表わし、 m は1ないし4の整数の表わし、 u は0ないし4の整数を表わす。但し、 m 個の γ_1 は

※オ基)などが挙げられる。

19 X_1 で表わされる芳香族基および R_2 が芳香族基を表わすときの芳香族基は置換基を有してもよい。例えば、前記脂肪族基置換基として列挙したものが挙げられる。

X_2 で表わされる複素環基および R_2 が複素環基を表わすときの複素環基は、ヘテロ原子として酸素原子、イオウ原子もしくは窒素原子を有する飽和もしくは不飽和、置換もしくは無置換の複素環基である。例えばピリジン環、イミダゾール環、ピペリジン環、オキサン環、スルホラン環、イミダゾリジン環、チアセピン環またはピラゾール環などが挙げられる。置換基としては前記脂肪族基置換基として列挙したものが挙げられる。

29 一般式(XII)で表わされる基の具体例としては例えば以下のものが挙げられる。

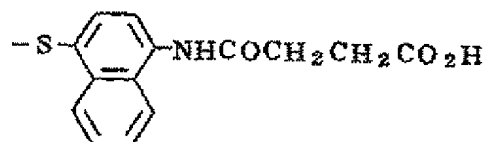
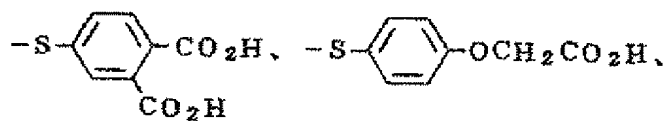
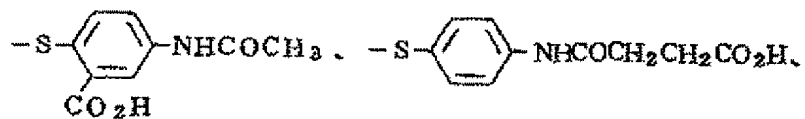
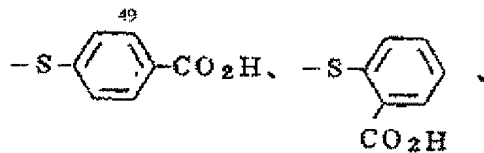
$-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{H}$,

一般式(XIII)で表わされる基の具体例としては例えば以下のものが挙げられる。

(25)

特公平6-75172

50

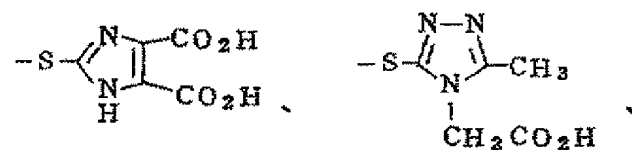
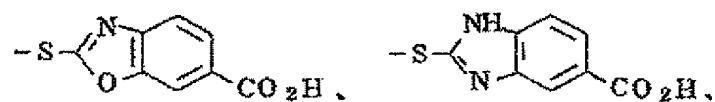
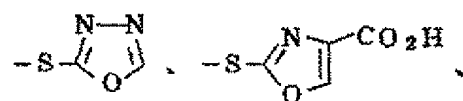
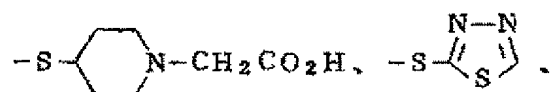
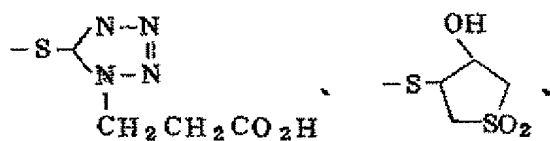
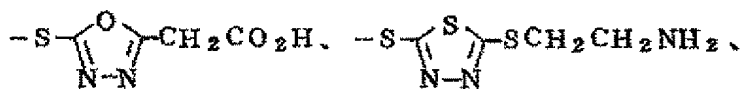
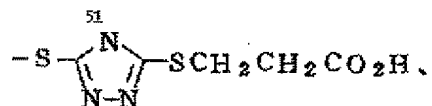


一般式 (XVI) で表わされる基の具体例としては例えば 以下のものが挙げられる。

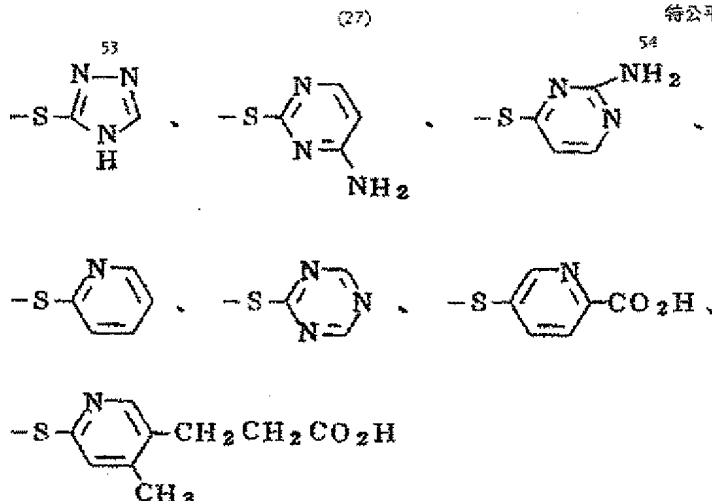
(26)

特公平6-75172

52

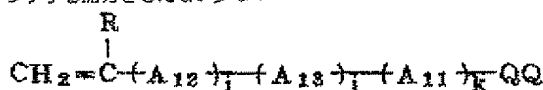


特公平6-75172

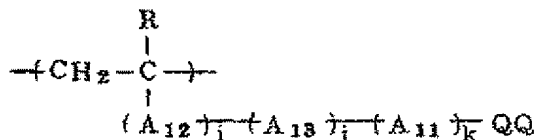


本発明の一般式 (i) で表わされる化合物は、ビス体、チロマーあるいはポリマーである場合も含まれる。例えはポリマーの場合、下記一般式 (xv) で表わされる単量体より誘導され、一般式 (xvi) で表わされる繰り返し単位を有する重合体、あるいは、芳香族第1級アミン現使主薬の酸化体とカップリングする能方をもたない少な*

*くとも1個のエチレン基を含有する非染色性単量体の1種以上との共重合体である。ここで、一般式 (xv) で表わされる単量体は、2種以上が同時に重合されていてもよい。
一般式 (xv)



一般式 (wI)



式中Rは水素原子、炭素数1~4個の低級アルキル基、または塩素原子を表わし、A₁₂は-CONH-、-NHCONH-、-NHCO-、-COO-、-SO₂-、-CO-、-NH₂-、-SO₂NH-、-NH₂SO₂-、-OCO-、-OCONH-、-NH₂-又は-O-を表わし、A₁₃は-CONH-又は-COO-を表わし、A₁₁は炭素数1~10個の無置換もしくは置換アルキレン基、アラルキレン基または無置換もしくは置換アリーレン基を表わし、アルキレン基は直鎖でも分岐鎖でもよい。

(アルキレン基としては例えばメチレン、メチルメチレン、ジメチルメチレン、ジメチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、デシルメチレン、アラルキレン基としては例えばペリジレン、アリーレン基としては例えばフェニレン、ナフチレンなど)

QQは、一般式 (I) で表わされる化合物残基を表わし、

これらについて既に説明した置換基のZで表わされる基を除くいずれの部位で結合していてもよい。

i、j、およびkは0または1を表わすが、i、j、およびkが同時に0であることはない。

ここでA₁₂で表わされるアルキレン基、アラルキレン基またはアリーレン基の置換基としてはアリール基 (例えばフェニル基)、ニトロ基、水酸基、シアノ基、スルホ基、アルコキシ基 (例えばメトキシ基)、アリーロキシ基 (例えばフェノキシ基)、アシルオキシ基 (例えばアセトキシ基)、アシルアミノ基 (例えばアセチルアミノ基)、スルホンアミド基 (例えばメタンスルホンアミド基)、スルファモイル基 (例えばメチルスルファモイル基)、ハロゲン原子 (例えばフッ素、塩素、臭素など)、カルボキシ基、カルバモイル基 (例えばメチルカルバモイル基)、アルコキシカルボニル基 (例えばメトキシカルボニル基など)、スルホニル基 (例えばメチル

(28)

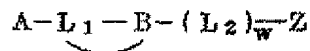
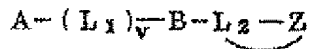
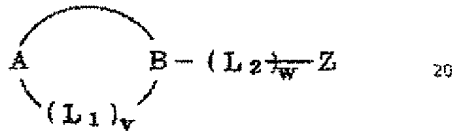
特公平6-75172

55

スルホニル基)が挙げられる。この置換基が2つ以上あるときは同じでも異つてもよい。

次に、芳香族一級アミン誘導体の酸化生成物とカッピングしない非発色性エチレン標準重合体としては、アクリル酸、 α -クロロアクリル酸、 α -アルキルアクリル酸およびこれらのアクリル酸類から誘導されるエステルもしくはアミド、メチレンビスアクリルアミド、ビニルエステル、アクリロニトリル、芳香族ビニル化合物、マレイン酸誘導体、ビニルピリジン類等がある。ここで使用する非発色性エチレン標準重合体は、2種以上を同時に使用することもできる。

一般式(1)において、A、L₁、B、L₂およびZで表わされる基の任意の2つが一般式(1)で表わされる結合手の他に結合手を待ち連結する場合も本願は包含する。この第2の結合手は現像時に切断されなくても本発明の効果を得られる。このような結合の例は、例えば以下のものである。

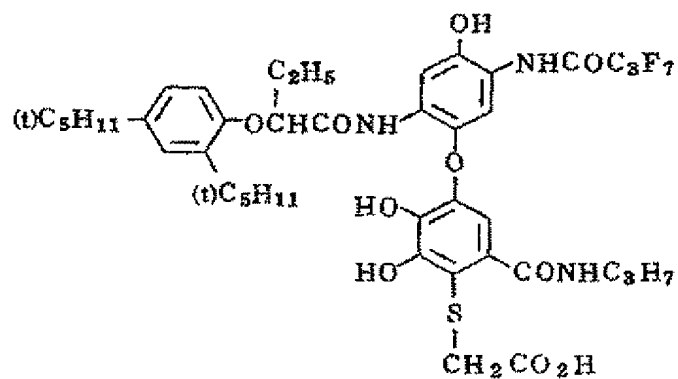


(29)

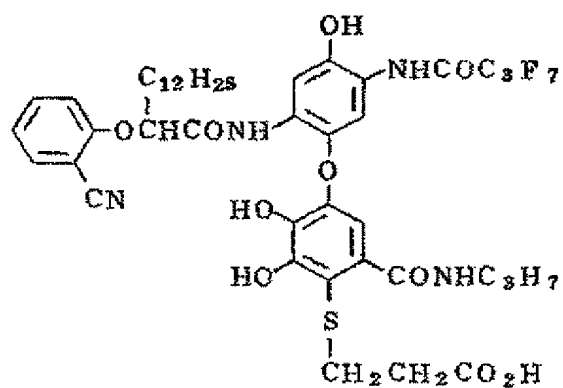
特公平6-75172

57
(/)

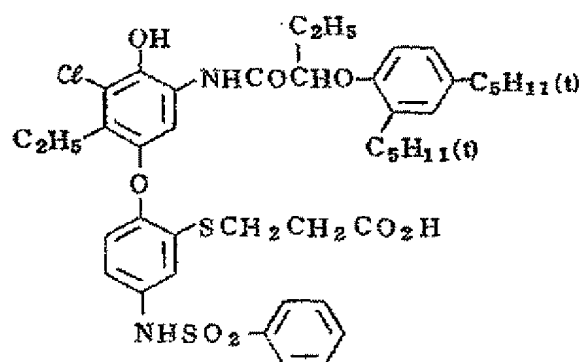
58



(2)



(3)



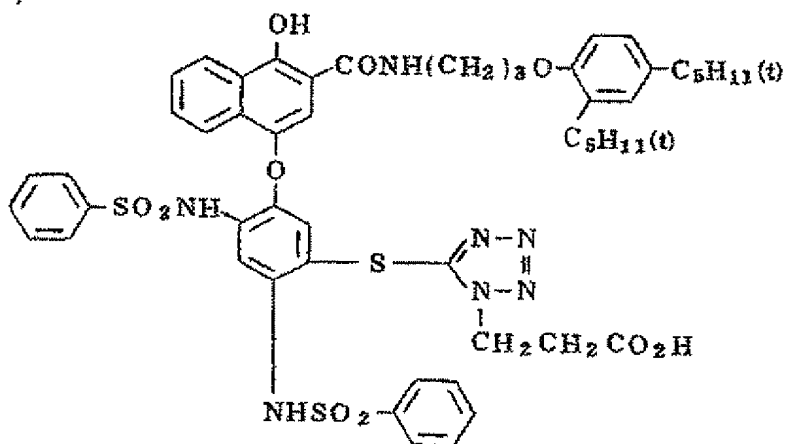
(30)

特公平6-75172

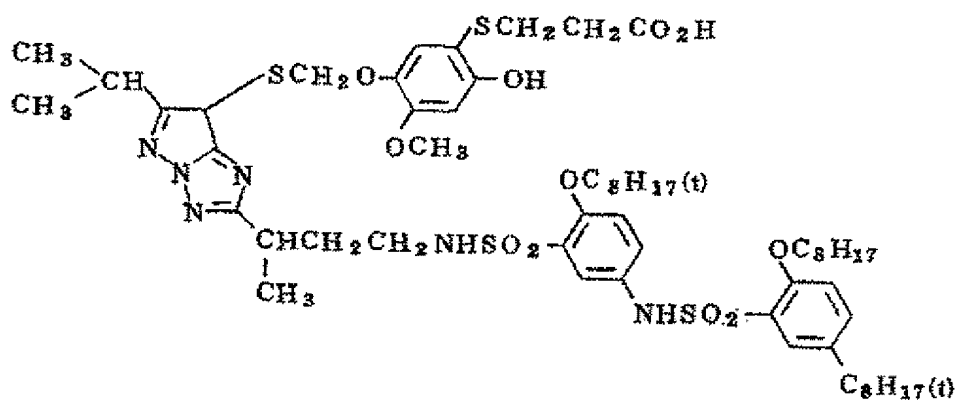
59

60

(4)



(5)



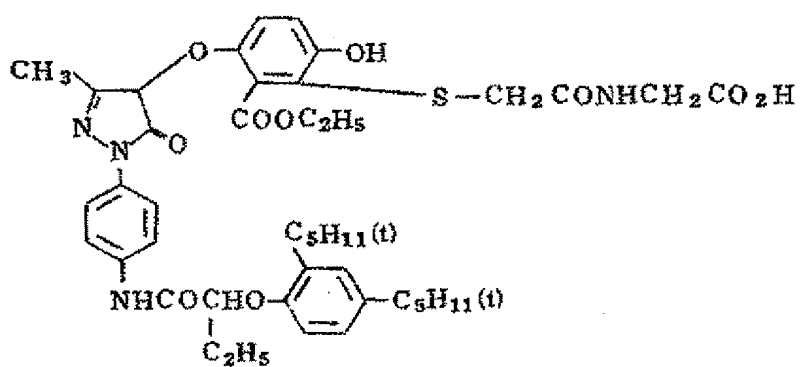
(31)

特公平6-75172

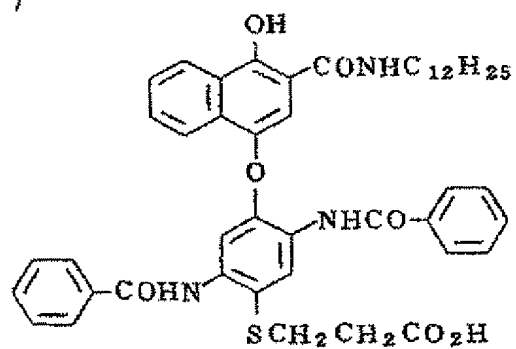
61

62

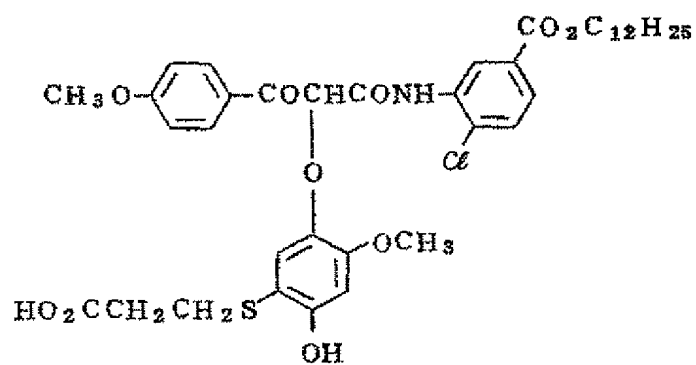
(6)



(7)



(8)



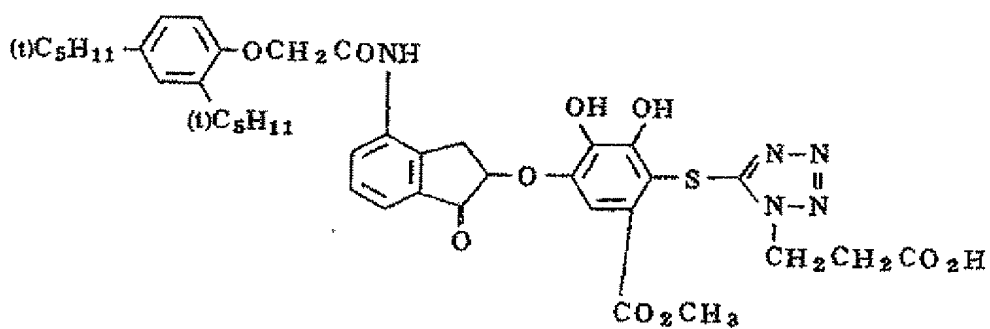
(32)

特公平6-75172

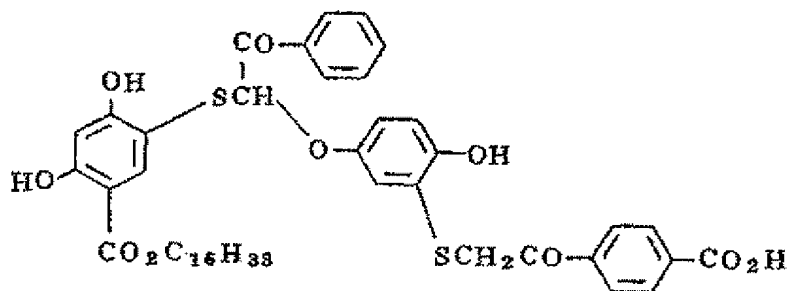
63

64

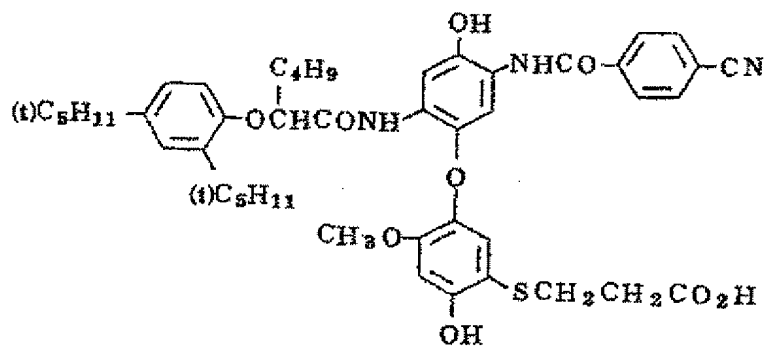
(9)



(10)



(11)



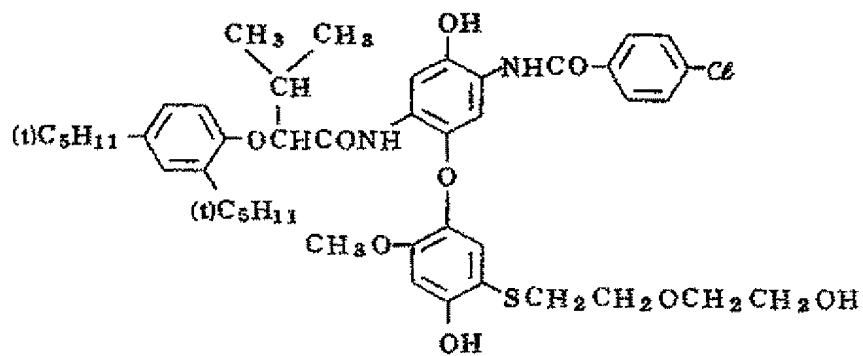
(33)

特公平6-75172

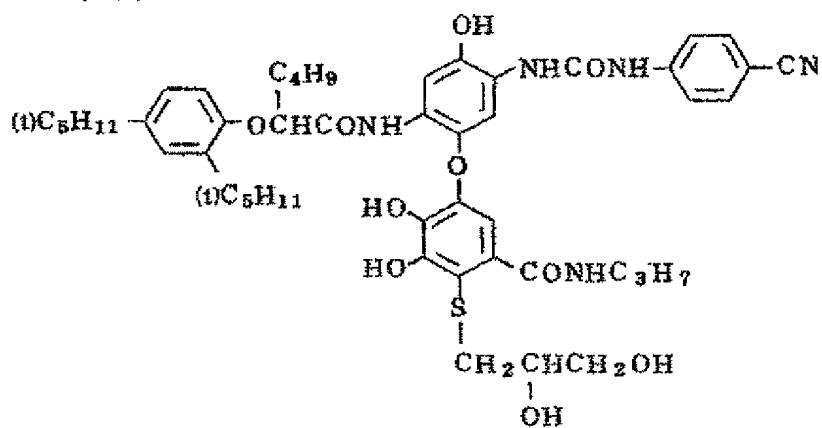
65

66

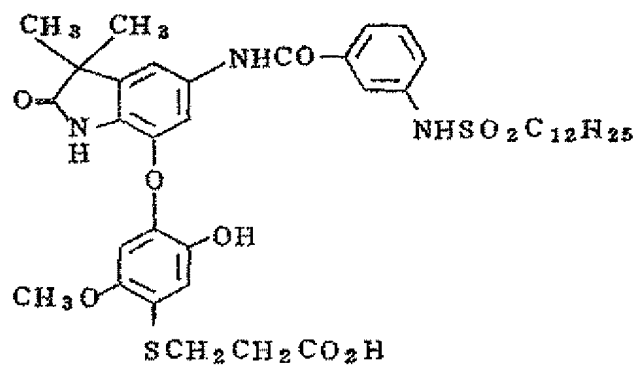
(12)



(13)



(14)

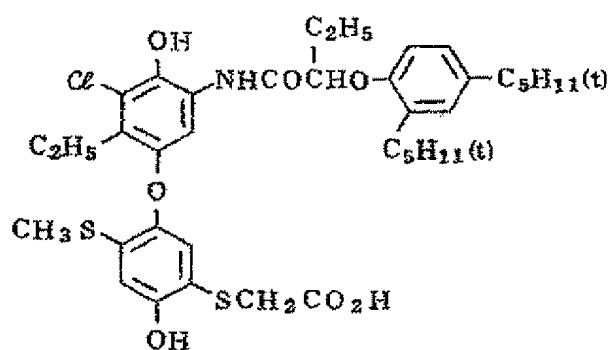


(34)

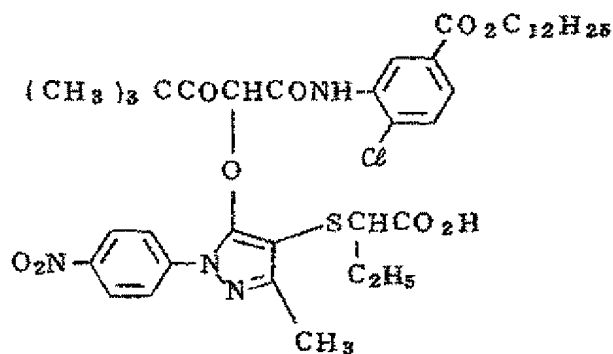
特公平6-75172

67
(15)

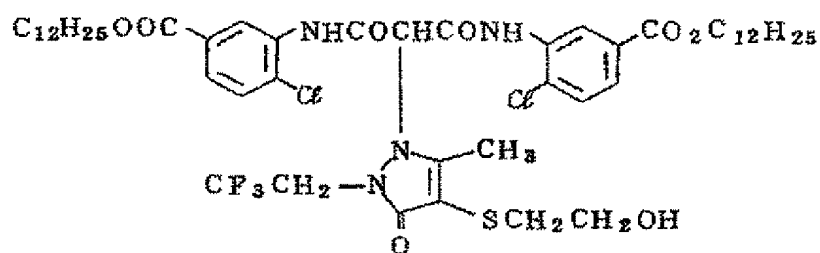
58



(16)



(17)



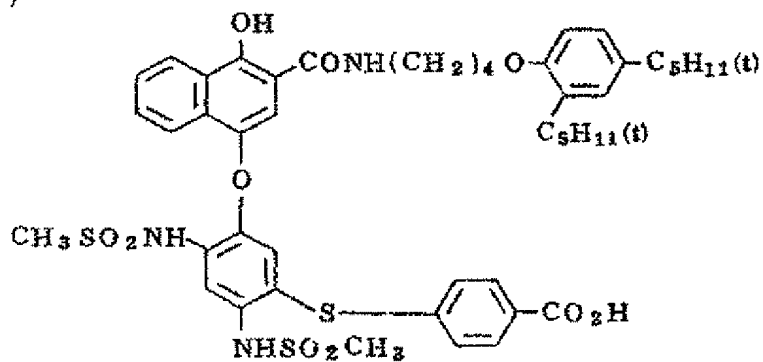
(35)

特公平6-75172

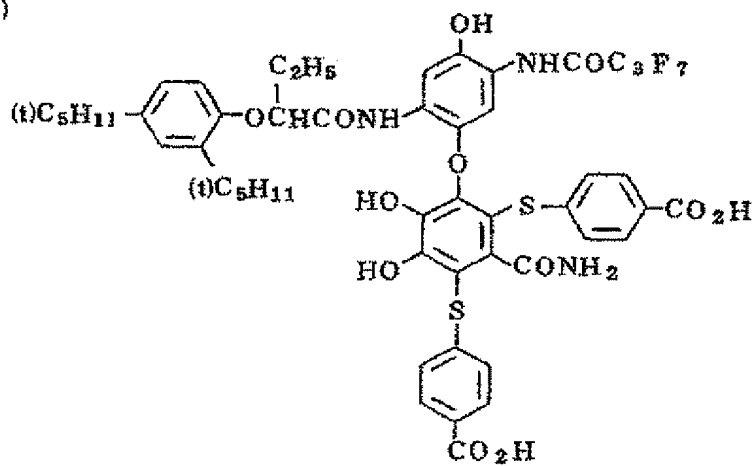
69

70

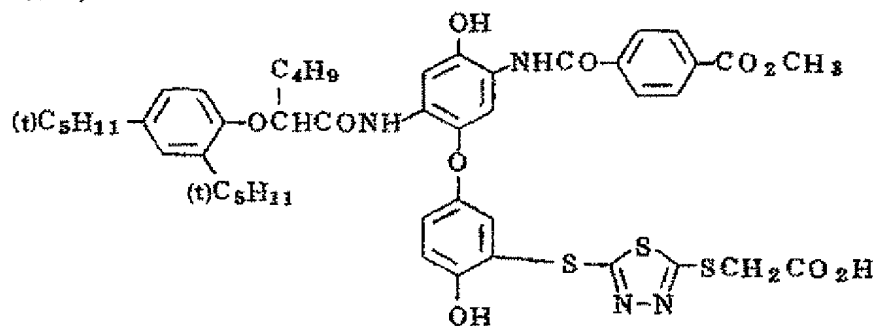
(18)



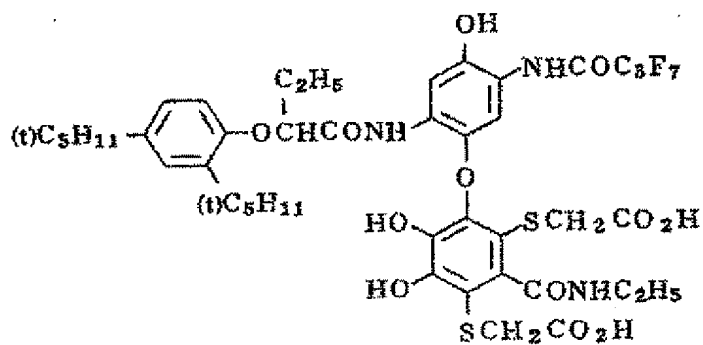
(19)



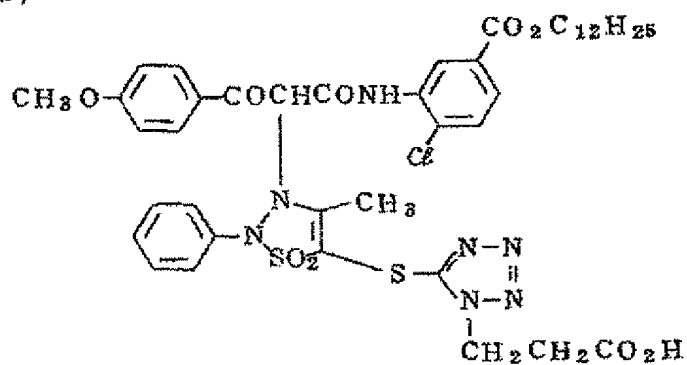
(20)



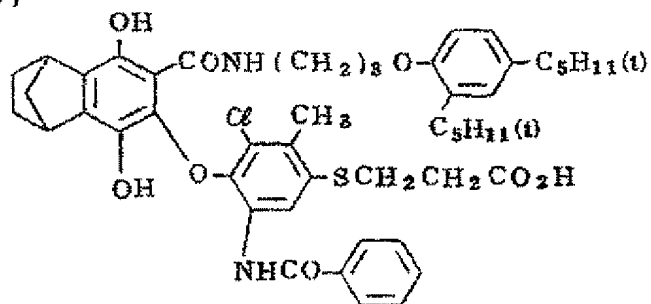
(21) 71 (36) 特公平6-75172 72



(22)



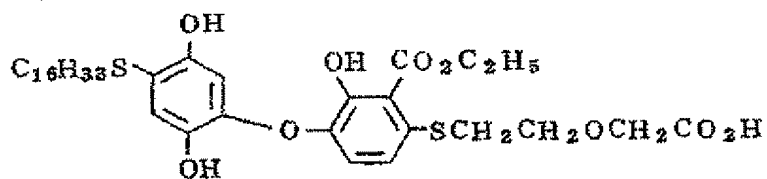
(23)



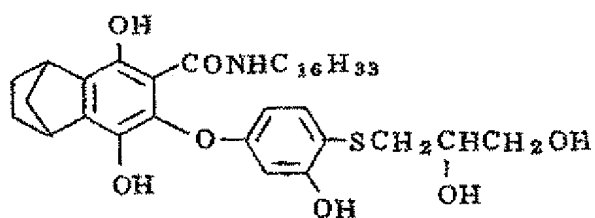
(37)

特公平6-75172

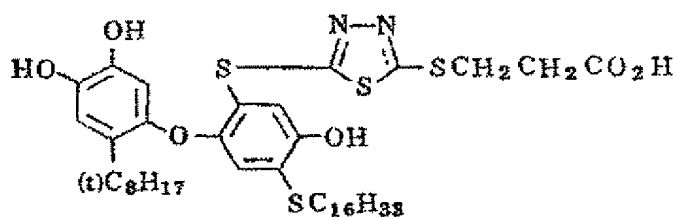
(24)



(25)

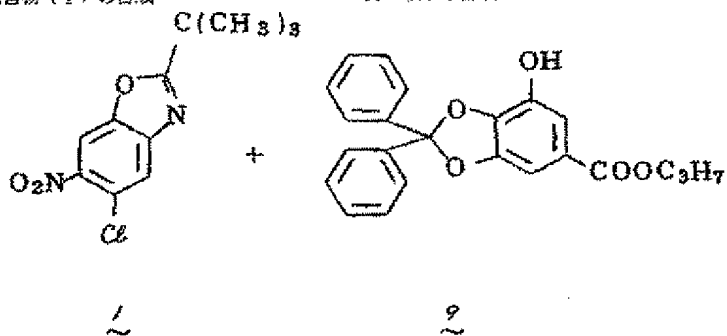


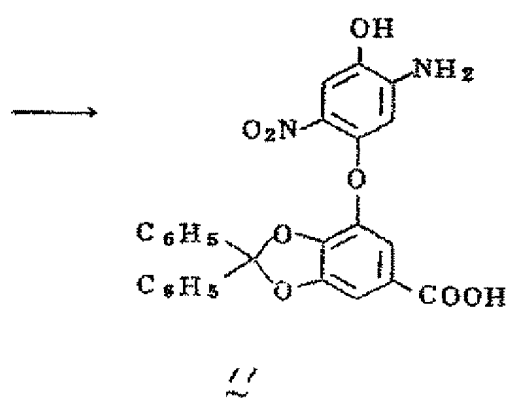
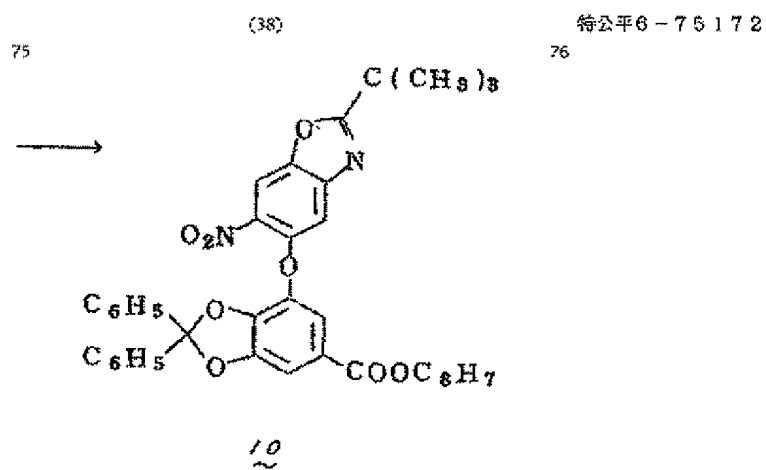
(26)

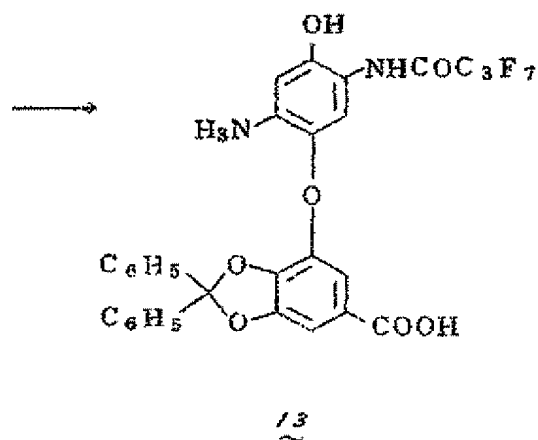
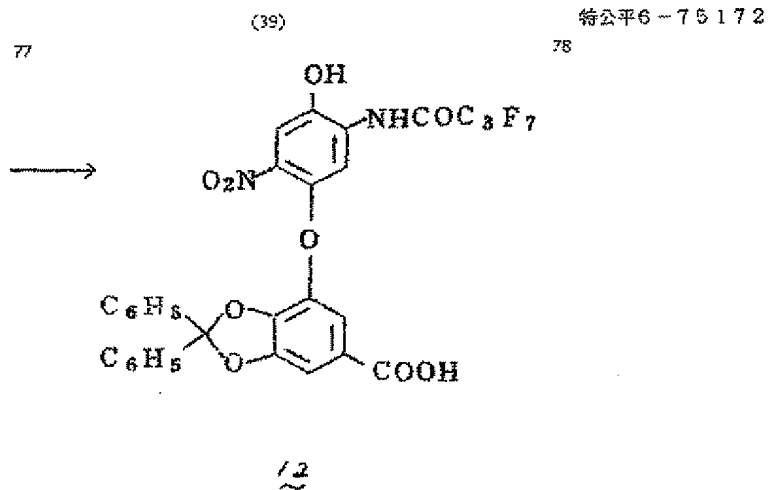


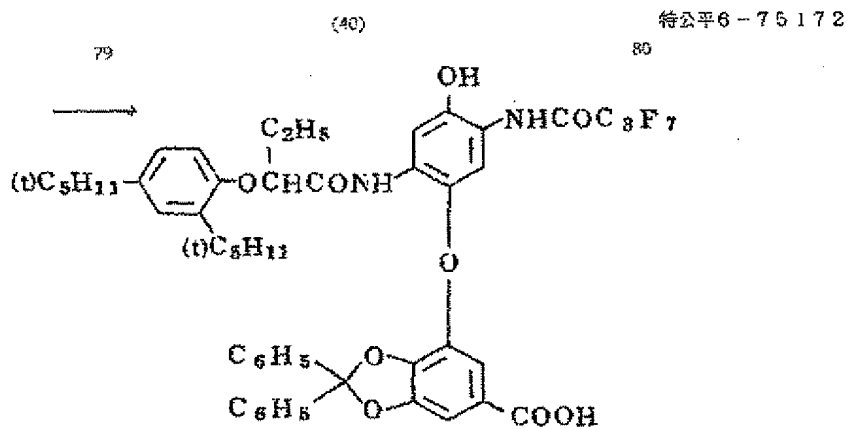
合成例 例示化合物(1)の合成

*30*以下の合成ルートにより合成した。

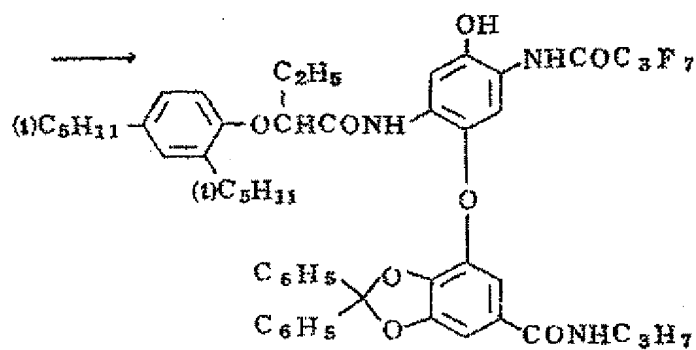




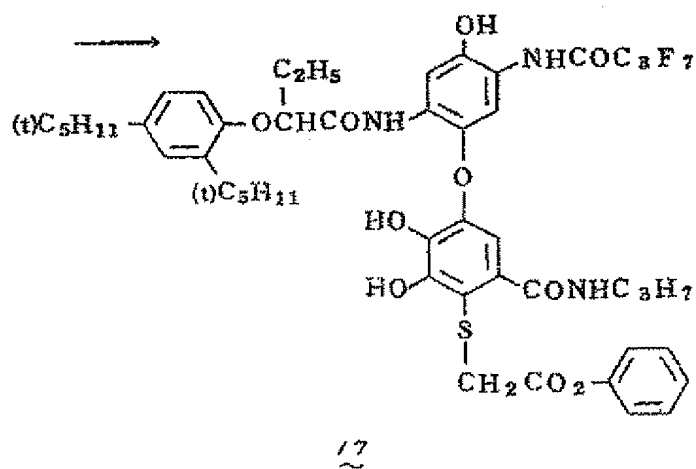
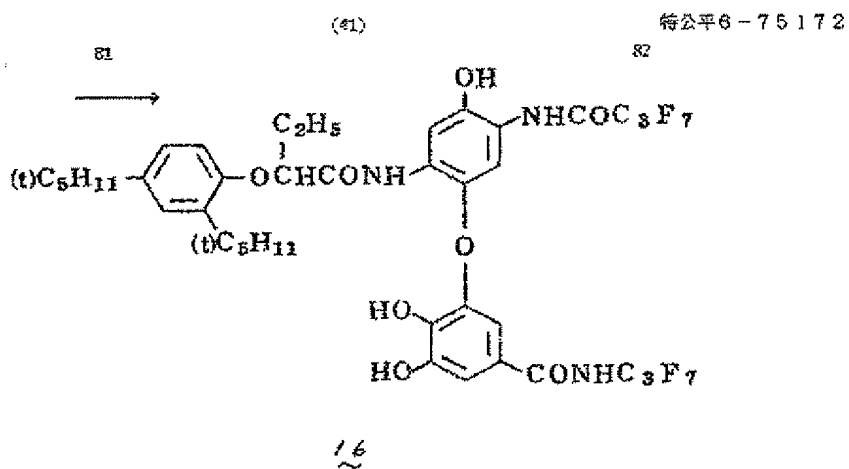


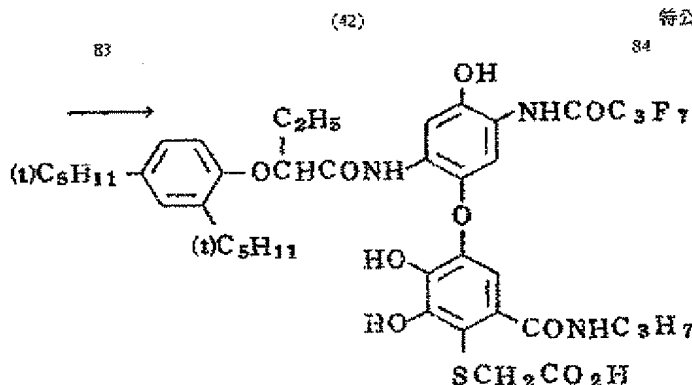


14



15





(例示化合物(1))

①第1工程(化合物10の合成)

9 (J. Am. Chem. Soc., 81, 4605 (1959) に記載の方法により合成した)。147.7g、水酸化カリウム24.6gおよび水15mlをトルエン1ℓに加え1時間加熱還流した。水およびトルエンを共沸で留去した。残渣にN,N-ジメチルホルムアミド500ml、1.70g、塩化第一銅0.5gを加え120℃で4時間反応させた。室温に冷却した後塩酸12ml、水150mlおよびメタノール500mlを加えた。析出した結晶を口取することにより10を120gを得た。

②第2工程(化合物11の合成)

10の55.9gをエタノール300mlと水1000mlの混合溶媒に加え窒素ガスを通じた。この溶液に水酸化カリウムの31.4gを加え6時間加熱還流した。室温にまで冷却し塩酸を加えて中和した。酢酸エチル500mlを加え分液ロートに移し水洗浄した。油層を分離し減圧で溶媒を留去した。残渣(45.2g)を全量次工程に用いた。

③第3工程(化合物12の合成)

段階②で得た化合物11の46.2gを酢酸エチル500mlに溶解した。室温で無水ヘキサフルオロプロパノンの47.3gを滴下した。40分間その温度で反応させた後、炭酸ナトリウム水を加え中和した。分液ロートにて油層をとり水洗浄した。油層を分離し減圧で溶媒を留去し残渣にクロロホルムを入れると結晶が析出した。これを除去し母液を濃縮することにより化合物12の52.5gを得た。これを全量次工程に用いた。

④第4工程(化合物13の合成)

前記で得た化合物12の52.5g、還元鉄53g、塩化アンモニウム3g、酢酸3mlをインプロパノール280mlと水40mlの混合溶媒に加え1時間加熱還流した。熱いうちに口返し口液を減圧で濃縮した。結晶が析出したところで濃縮を止め冷却した。析出した結晶を口別することにより45.2gの化合物13を得た。

⑤第5工程(化合物14の合成)

化合物13の45.2gをアセトニトリル500mlに加え加熱還流

下2-(2,4-ジメチルアシルフェノキシ)ブタノイルクロリドの28.3gを滴下した。30分間減圧下反応させた後室温にまで冷却し酢酸エチル500mlを加え水洗浄した。油層を分離し減圧で溶媒を留去した。残渣を酢酸エチルとn-ヘキサンより再結晶し14の56.7gを得た。

⑥第6工程(化合物15の合成)

14の56.7gをテトラヒドロフラン250ml、アセトニトリル250mlにN,N-ジメチルホルムアミド10mlの混合溶媒に加え室温でチオニルクロリド42.4gを滴下した。30分間反応させた後-10℃に冷却した。この溶液にプロピルアミン67.7gを0℃以下に保ちながら滴下した。30分間その温度で反応させた後酢酸エチルを加え水洗浄した。油層を分離し減圧で溶媒を留去した。残渣を酢酸エチルとヘキサンの混合溶媒より再結晶することにより45.2gの15を得た。

⑦第7工程(化合物16の合成)

15の45.2gをメタノール300mlと塩酸15mlの混合溶媒に加え1時間加熱還流した。室温に冷却後水200mlを加え析出した結晶を口取することにより28.6gの16を得た。

⑧第8工程(化合物17の合成)

16の28.6gをテトラヒドロフラン600mlに加え-10℃に冷却し塩化アルミニウム4.6gを加えた。この溶液にフェノキシカルボニルメチルスルフェニルクロリド8.4gを含むジクロロメタン溶液500mlを滴下した。30分間-10℃で反応させた後酢酸エチルおよび水を加えた。分液ロートにて油層を分離し水洗浄した。油層をとり減圧で溶媒を留去し残渣をヘキサンとエタノールの混合溶媒より再結晶することにより目的の化合物17の24gを得た。

⑨第9工程(例示化合物(1)の合成)

前記工程で得た17の24gを、25g水酸化カリウムを溶解させた10%含水イソプロパノールに溶解させ3時間室温で反応させた。反応液が酸性になるまで希塩酸を加え酢酸エチルにより抽出した。溶媒を減圧で留去した後、残渣をクロロホルムとヘキサンで再結晶することにより目的

(43)

特公平6-75172

85

とする例示化合物(1)を13.4%得た。
 本発明のカプラーは乳剤層および非感光性中間層に添加することができる。好ましくは乳剤層に含有させるのがよい。多量に添加する場合は非感光性中間層に添加すると感度低下等の副作用が少なくて済む。
 添加量としては全塗布銀量の0.01モル%~100モル%、好ましくは0.1モル%~50モル%で、特に好ましくは1モル%~20モル%である。
 本発明に用いられる写真感光材料の写真乳剤層に含有される好ましいハロゲン化銀は塩化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀もしくは沃塩臭化銀である。
 写真乳剤中のハロゲン化銀結晶は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶形を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。
 ハロゲン化銀の粒径は、約0.1ミクロン以下の微粒子でも銀影面積直径が約10ミクロンに至る迄の大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。
 本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー(RD), No.17643(1978年12月)、22~23頁、「I.乳剤製造(Emulsion preparation and types)」および同、No.18715(1979年11月)、548頁、グラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊(P. Glafkides, Chimie et Physique Photographique Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊(G.F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press, 1965)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊(V.L. Zelikan et al. Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964)などに記載された方法を用いて調製することができる。米国特許第3,574,628号、同第3,655,394号および米国特許第1,413,748号などに記載された単分散乳剤も好ましい。
 また、アスペクト比が約5以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Guttoff, Photographic Science and Engineering)、第14巻、248~257頁(1970年)；米国特許第4,434,226号、第4,414,310号、同4,433,048号、同4,439,520号および英国特許第2,112,157号などに記載の方法により簡単に調製することができる。
 結晶構造は一様なものでも、内部と外部とが異なるハロゲン組成からなる物でもよく、層状構造をなしていてもよい。また、エピタキシャル接合によつて組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、また例えばロダニル銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。
 また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。
 ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理的凝結、化学的凝結および

86

分光増感を行つたものを使用する。このような工程で使用される添加剤はリサーチ・ディスクロージャーNo.17643および同No.18715に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

本発明に使用できる公知の写真用添加剤も上記の2つのリサーチ・ディスクロージャーに記載されており、下記の表に記載箇所を示した。

添加剤種類	RD17643	RD18715
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄
2 感度上昇剤		同上
3 分光増感剤、増色増感剤	23~24頁	648頁右欄~649頁右欄
4 増白剤	24頁	
5 かぶり防止剤および安定剤	24~25頁	649頁右欄
6 光感剤、フィルター塗料紫外線感剤	25~26頁	649頁右欄~650頁左欄
7 ステイン防止剤	25頁左欄	660頁左~右欄
8 色素顔料安定剤	25頁	
9 硬膜剤	26頁	651頁右欄
10 バインダー	26頁	同上
11 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄
12 塗布助剤、界面活性剤	28~27頁	同上
13 スタチック防止剤	27頁	同上

本発明には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャー(RD) No.17643, VII-C~Gに記載された特許に記載されている。
 イエローカプラーとしては、例えば米国特許第3,933,501号、同第4,022,620号、同第4,326,024号、同第4,401,752号、特公昭58-10739号、英国特許第1,425,020号、同第1,476,760号等に記載のものが好ましい。
 マゼンタカプラーとしては、5-ピラゾロン系及びピラゾール系化合物が好ましく、米国特許第4,310,619号、同第4,351,897号、欧州特許第73,636号、米国特許第3,061,432号、同第3,725,067号、リサーチ・ディスクロージャーNo.24220(1984年6月)、特開昭60-33552号、リサーチ・ディスクロージャーNo.24230(1984年6月)、特開昭60-43659号、米国特許第4,500,630号、同第4,540,654号等に記載のものが特に好ましい。
 シアンカプラーとしては、フェノール系及びナフトール系カプラーが挙げられ、米国特許第4,052,212号、同第4,146,396号、同第4,228,233号、同第4,296,200号、同第4,369,929号、同第2,801,171号、同第2,772,162号、同第2,895,826号、同第3,772,002号、同第3,758,308号、同第4,334,011号、同第4,327,173号、西独特許公開第3,329,729号、欧州特許第121,365A号、米国特許第3,4

(44)

特公平6-75172

87

46,622号、同第4,333,999号、同第4,451,559号、同第4,427,767号、欧州特許第161,626A号等に記載のものが好ましい。

発色色素の不要吸収を補正するためのカラード・カプラーは、リサーチ・ディスクロージャーNo.17643のVII-C項、米特許第4,153,670号、特公昭57-39413号、米特許第4,004,929号、同第4,138,258号、英国特許第1,145,368号に記載のものが好ましい。

発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米特許第4,366,237号、英国特許第2,125,570号、欧州特許第96,570号、西独特許(公開)第3,234,533号に記載のものが好ましい。

ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米特許第3,451,820号、同第4,080,211号、同第4,367,282号、英国特許第2,102,173号等に記載されている。

カプリングに伴って写真的に有用な残基を放出するカプラーもまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカプラーは前述のRD17643、VII-F項に記載された特許、特開昭57-151944号、同57-154234号、同60-184248号、米特許第4,248,962号に記載されたものが好ましい。

現像時に、画像状に造核剤もしくは現像促進剤を放出するカプラーとしては、英国特許第2,097,140号、同第2,131,188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。

その他、本発明の感光材料に用いることのできるカプラーとしては、米特許第4,130,427号等に記載の競争カプラー、米特許第4,283,472号、同第4,338,393号、同第4,310,618号等に記載の多量量カプラー、特開昭60-185950号等に記載のDIRレドックス化合物放出カプラー、

欧州特許第173,302A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカプラー等が挙げられる。

本発明に使用するカプラーは、種々の公知分散方法により感光材料中に導入できる。

水中油滴分散法に用いられる高沸点有機溶媒の例は米特許第2,322,027号等に記載されている。

ラテックス分散法の工程、効果および含浸用のラテックスの具体例は、米特許第4,199,363号、西独特許出願(GLS)第2,541,274号および同第2,541,230号等に記載されている。

本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のRD、No.17643の28頁および同、No.18716の647頁右欄から648頁左欄に記載されている。

本発明に従ったカラー写真感光材料は、前述のRD、No.17643の28~29頁および同、No.18716の651左欄~右欄に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、発色現像後、水洗することなしに漂白定着浴中で処理することが好ましい。

88

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、定着又は漂白定着等の露光処理後、水洗及び/又は安定工程を経るのが一般的である。

水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性(例えばカプラー等使用素材による)、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数(段数)、向流、順流等の補充方式、その外種々の条件によつて広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、ジャーナル・オブ・ザ・ソサエティ・オブ・モーション・ピクチャー・アンド・テレビジョン・エンジニアズ

(Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers) 第64巻、p.248-253(1955年5月号)に記載の方法で求めることができる。

前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大巾に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、この様な問題の解決策として、特願昭61-131632号に記載のカルシウム、マグネシウムを

低減させる方法を、極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号に記載のイソシアゾン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、坂口博善「防金防銀の化学」、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防菌技術」、日本防菌防霉学会編「防菌防霉剤事典」に記載の殺菌剤を用いることもできる。

本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは4-9であり、好ましくは5-8である。水洗水温、水洗時間も感光材料の特性、用途等で種々設定し得るが、一般には、15-45°Cで20秒-10分、好ましくは25-40°Cで30秒-5分の範囲が選択される。

更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代り、直接安定液によつて処理することもできる。この様な安定化処理においては、特開昭57-8543号、同58-14834号、同59-184343号、同60-220345号、同60-236832号、同60-239784号、同60-239749号、同61-4054号、同61-118749号等に記載の公知の方法は、すべて用いることができる。特

に、1-ヒドロキシエチルピペリン-1,1-ジホスホン酸、5-クロロ-2-メチル-4-イソシアゾリン-3-オン、ビスマス化合物、アンモニウム化合物等を含有する安定浴が好ましく用いられる。

又、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もあり、その例として、縮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、ホルマリンと界面活性剤を含有する安定浴をあげることができる。

次に本発明に使用できるリンス浴又は安定浴について、詳細を説明する。

リンス浴又は安定浴と定着浴を有する浴との間には必要に応じて行なう短時間の水洗やリンスが存在してもよ

(45)

特公平6-75172

89

い、本発明における“定着能を有する浴”とは、主に従来の漂白定着浴や定着浴を示し、これらの浴には後述するようにチオ硫酸塩を含有するのが好ましい。

上記リンス浴とは、カラー感光材料に付着又は吸蔵された処理液成分、並びに処理後の写真性能、画像の安定性を確保するために除去されるべきカラー感光材料の構成成分を洗い出すことを主目的とした浴である。

又、安定浴とは上記リンス浴としての機能に加え、更にリンス浴では得ることのできない画像安定化機能を付与された浴を指すもので、例えば、ホルマリンを含む浴などがこれに相当する。また前浴からの持ち込み量とは、感光材料に付着並びに吸蔵されてリンス浴に投入する前浴の容量を意味し、リンス浴に入る直前に採取したカラー感光材料を水に浸漬して前浴成分を抽出し、抽出液中の前浴成分量を測定することによって算出し得る。

本発明のリンス浴又は安定浴は、通常2段以上の向流方式が好ましく、補充量は感光材料単位面積当り前浴からの持ち込み量の0.5~50倍、好ましくは1.0~30倍と通常の水洗水量の1/10以下である。

本発明のリンス浴または安定浴中には、水アカの発生や処理後の感光材料に発生するカビの防止のため、種々の防バクテリア剤、防カビ剤を含有させることもできる。これらの防バクテリア剤、防カビ剤の例としては特開昭57-157244号及び同58-105145号に示されるような、チアゾリルベンズイミダゾール系化合物、あるいは特開昭57-8542号に示されるようなイソチアゾロン系化合物、あるいはトリクロロフェノールに代表されるようなクロロフェノール系化合物、あるいはプロモフェノール系化合物、あるいは、有機スズや有機亜鉛化合物、あるいは、チオン酸やインチオン酸系の化合物、あるいは、酸アミド系化合物、あるいはダイアジンやトリアジン系化合物、あるいは、チオ尿素系化合物、ベンゾトリアゾールアルキルグアニジン化合物、あるいは、ベンズアルコニウムクロライドに代表されるような4級アンモニウム塩、あるいは、ペニシリンに代表されるような抗生物質等、ジヤーマル・アンティバクテリア・アンド・アンティファンガス・エイジェント (J. Antibact. Antifung. Agents) Vol.1, No.5, p-207~223 (1983)に記載の汎用の防バイ剤を1種以上併用してもよい。

又、特開昭48-83820号に記載の種々の殺菌剤も用いることができる。

リンス液又は安定化液には、軟水化処理した水を使用することができる。軟水化処理の方法としては、イオン交換樹脂又は逆浸透装置を使用することが挙げられる。

イオン交換樹脂としては、交換基の対イオンがナトリウムであるナトリウム型強酸性カチオン交換樹脂が好ましく、又、H型強酸性カチオン交換樹脂、アンモニウム型強酸カチオン交換樹脂も使用できる。更にH型強酸性カチオン交換樹脂と有機硫酸基性アンオン交換樹脂を併用することも好ましい。樹脂基体としては、スチレン、ジ

90

ビニルベンゼンの共重合体が好ましく、特に製造時のジビニルベンゼン仕込量が全モノマー仕込量の4~16%

(w/w) のものが好ましい。

このようなイオン交換樹脂の例として、三菱化成(株)製商品名ダイキイオンSK-1B又はPK-215等を挙げることができる。

逆浸透装置としては、種々のものを用い得るが、酢酸セルロース又はポリエーテルサルホン膜を用いたものが適している。圧力は20kg/cm²以下のものが騒音が小さく使用しやすい。

この様なイオン交換樹脂や逆浸透処理装置によって、カルシウム、マグネシウムを低減させた水は、バクテリアやカビの繁殖が少なく、本発明と組合せることによつて、良好な結果をもたらすものである。

本発明のリンス浴又は安定浴には、液安定性の点から特に、キレート剤を添加することが好ましい。キレート剤としては、無機リン酸、アミノポリカルボン酸、有機リン酸、アミノポリホスホン酸、ホスホノカルボン酸等をあげることができる。

20 (実施例)

以下に本発明を実施例により更に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層よりなる多層カラー感光材料である試料101を作成した。

(感光層の組成)

また増感色素については同一層内のハロゲン化銀1モルあたりのモル数で示した。

30 第1層(ハレーション防止層)

黒色コロイド銀0.2g/m ²
ゼラチン1.3g/m ²
カラードカプラーC-10.06g/m ²
紫外線吸収剤UV-10.1g/m ²
同上 UV-20.2g/m ²
高沸点有機溶媒Gn1-10.01cc/m ²
同上 Gn1-20.01cc/m ²

第2層(中間層)

微粒子異化銀0.15g/m ²
ゼラチン1.0g/m ²
カラードカプラーC-20.02g/m ²
高沸点有機溶媒Gn1-10.1cc/m ²

第3層(低感度赤感光剤層)

沃興化銀乳剤(沃化銀2モル%)銀0.4g/m ²
平均粒径0.3μ0.6g/m ²
ゼラチン1.0×10 ⁻⁴
増感色素I3.0×10 ⁻⁴
増感色素II1×10 ⁻⁴

50

(46)		特公平6-75172	
91		92	
カプラーC-30.06g/m ²	カプラーC-90.25g/m ²
カプラーC-40.06g/m ²	カプラーC-10.03g/m ²
カプラーC-80.04g/m ²	カプラーC-100.015g/m ²
カプラーC-20.03g/m ²	カプラーC-50.01g/m ²
高沸点有機溶媒On1-10.03cc/m ²	高沸点有機溶媒On1-10.2cc/m ²
同上 On1-30.012cc/m ²	第9層(高感度緑感乳剤層)	
第4層(中感度赤感乳剤層)		沃臭化銀乳剤(沃化銀6モル%,	
沃臭化銀乳剤(沃化銀5モル%,		平均粒径0.7μ)銀0.85g/m ²
平均粒径0.5μ)0.7g/m ²	ゼラチン1.0g/m ²
増感色素I1×10 ⁻⁶	増感色素VII3.5×10 ⁻⁶
増感色素II3×10 ⁻⁶	増感色素VIII1.4×10 ⁻⁶
増感色素III1×10 ⁻⁶	カプラーC-110.01g/m ²
カプラーC-30.24g/m ²	カプラーC-120.03g/m ²
カプラーC-40.24g/m ²	カプラーC-130.20g/m ²
カプラーC-80.04g/m ²	カプラーC-10.02g/m ²
カプラーC-20.04g/m ²	カプラーC-150.02g/m ²
高沸点有機溶媒On1-10.15cc/m ²	高沸点有機溶媒On1-10.20cc/m ²
高沸点有機溶媒On1-30.02cc/m ²	同上 On1-20.05cc/m ²
第5層(高感度赤感乳剤層)		第10層(イエローフィルター層)	
沃臭化銀乳剤(沃化銀10モル%,		ゼラチン1.2g/m ²
平均粒径0.7μ)銀1.0g/m ²	黄色コロイド銀0.08g/m ²
ゼラチン1.0g/m ²	化合物Opd-B0.1g/m ²
増感色素I1×10 ⁻⁶	高沸点有機溶媒On1-10.3cc/m ²
増感色素II3×10 ⁻⁶	第11層(低感度青感乳剤層)	
増感色素III1×10 ⁻⁶	単分散沃臭化銀乳剤(沃化銀4モル%,	
カプラーC-60.05g/m ²	平均粒径0.3μ)銀0.4g/m ²
カプラーC-70.1g/m ²	ゼラチン1.0g/m ²
高沸点有機溶媒On1-10.01cc/m ²	増感色素IX2×10 ⁻⁶
同上 On1-20.05cc/m ²	カプラーC-140.9g/m ²
第6層(中間層)		カプラーC-50.07g/m ²
ゼラチン1.0g/m ²	高沸点有機溶媒On1-10.2cc/m ²
化合物Opd-A0.03g/m ²	第12層(高感度青感乳剤層)	
高沸点有機溶媒On1-10.05cc/m ²	沃臭化銀(沃化銀10モル%,	
第7層(低感度緑感乳剤層)		平均粒径1.5μ)銀0.5g/m ²
沃臭化銀乳剤(沃化銀4モル%,		ゼラチン0.6g/m ²
平均粒径0.3μ)0.30g/m ²	増感色素IX1×10 ⁻⁶
増感色素IV5×10 ⁻⁶	カプラーC-140.25g/m ²
増感色素VI0.3×10 ⁻⁶	高沸点有機溶媒On1-10.07cc/m ²
増感色素V2×10 ⁻⁶	第13層(第1保護層)	
ゼラチン1.0g/m ²	ゼラチン0.8g/m ²
カプラーC-90.2g/m ²	紫外線吸収剤UV-10.1g/m ²
カプラーC-50.03g/m ²	同上 UV-20.2g/m ²
カプラーC-50.03g/m ²	高沸点有機溶媒On1-10.01cc/m ²
高沸点有機溶媒On1-10.5cc/m ²	同上 On1-20.01cc/m ²
第8層(中感度緑感乳剤層)		第14層(第2保護層)	
沃臭化銀乳剤(沃化銀5モル%,		微粒子臭化銀(平均粒径0.07μ)0.5g/m ²
平均粒径0.5μ)0.4g/m ²	ゼラチン0.45g/m ²
増感色素IV5×10 ⁻⁶	ポリメチルメタアクリレート粒子	
増感色素V2×10 ⁻⁶	(直径1.5μ)0.2g/m ²
増感色素VI0.3×10 ⁻⁶	50 硬膜剤H-10.4g/m ²

(47)

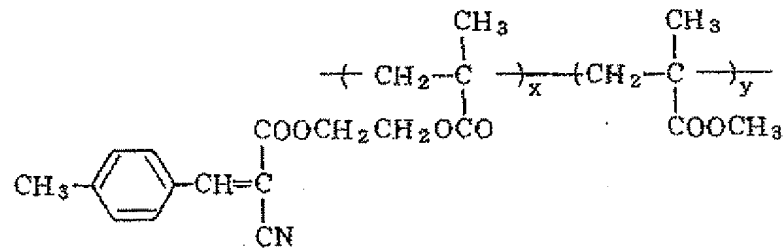
特公平6-75172

93

94

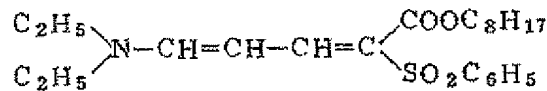
ホルムアルデヒドスカベンジャーS-10.5g/m²
 ホルムアルデヒドスカベンジャーS-20.5g/m²
 各層には上記の成分の他に、界面活性剤を塗布助剤として添加した。以上のようにして作成した試料を試料101 *

*とした。
 次に本発明に用いた化合物の化学構造式または化学名を
 下に示した：



x/y = 7/3 (重量比)

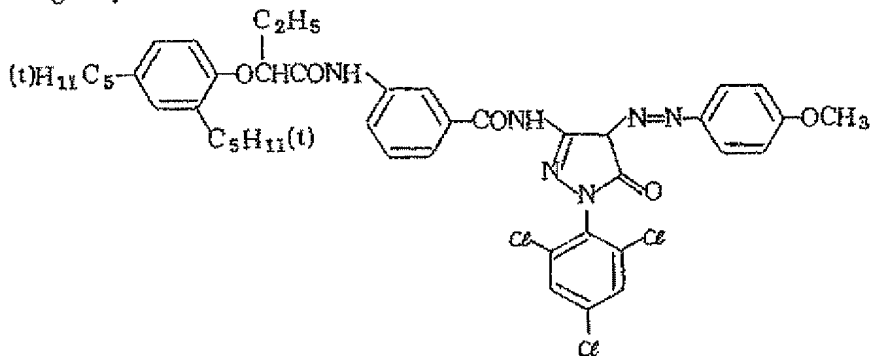
UV-2



Or1-1 リン酸トリクレシル
 Or1-2 フタル酸ジブチル

※Or1-3 フタル酸ビス(2-エチルヘシル)

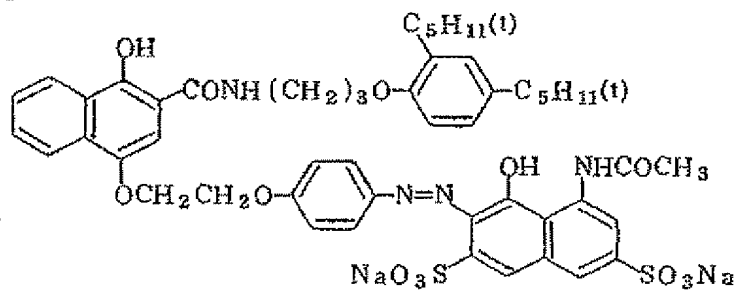
※



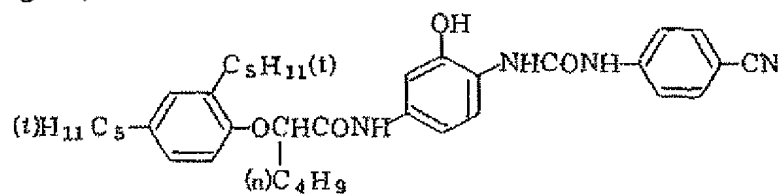
(48)

特公平6-75172

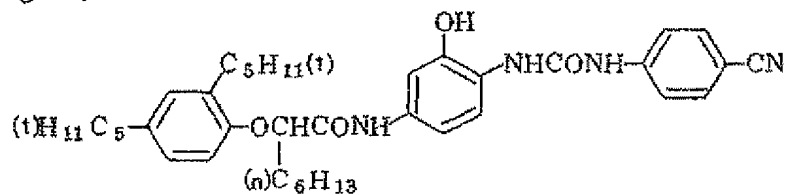
C - 2



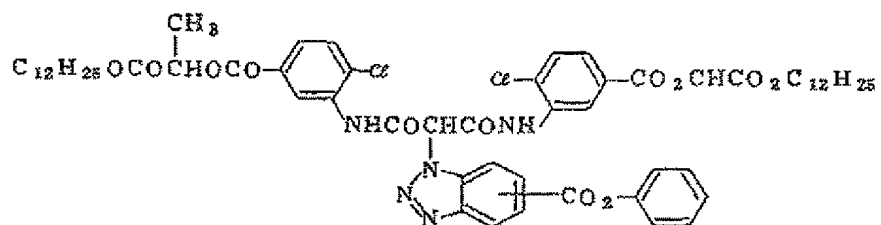
C - 3

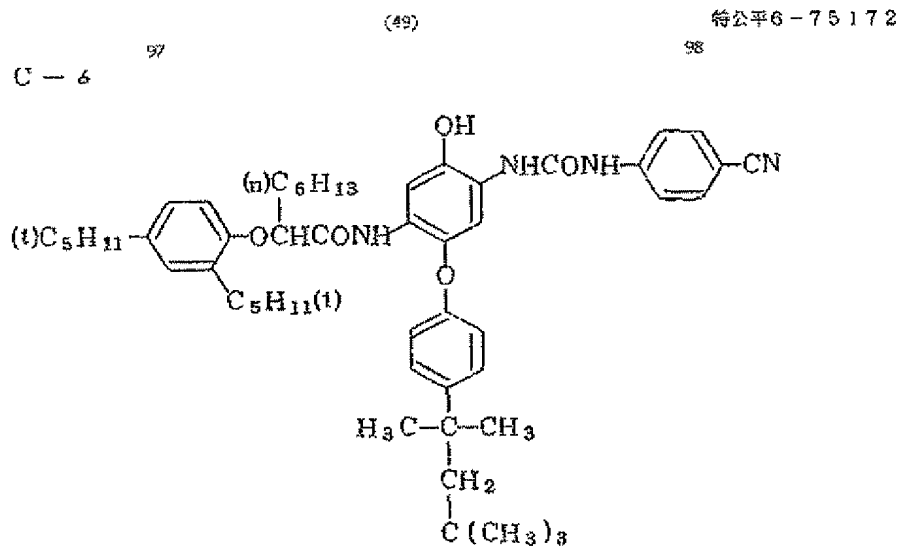


C - 4

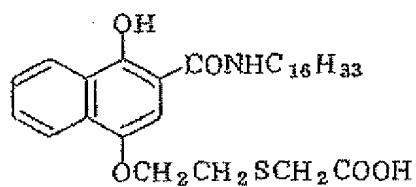


C - 5

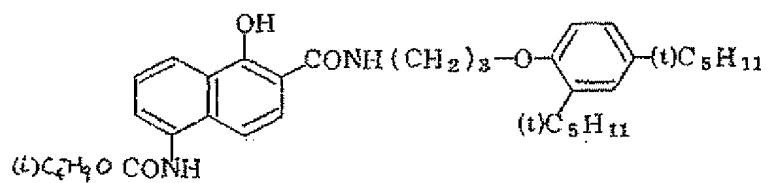




C - 7



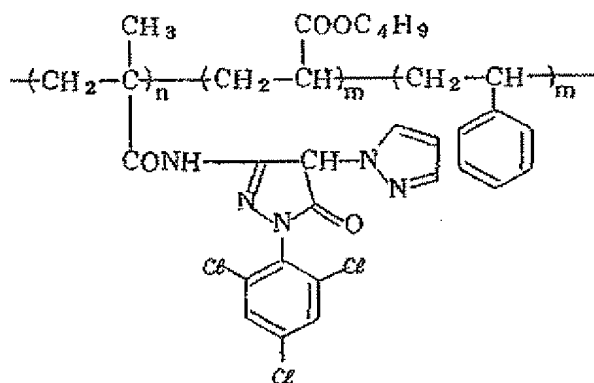
C - 8



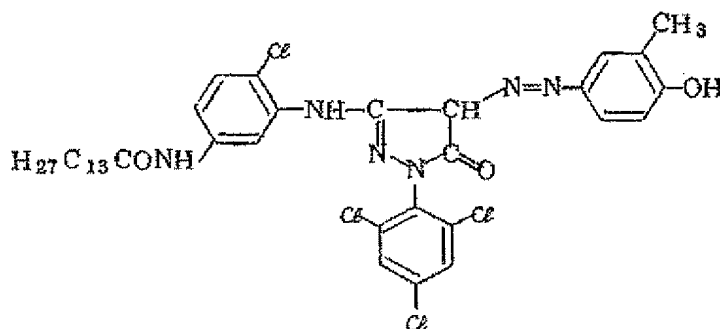
(50)

特公平6-75172

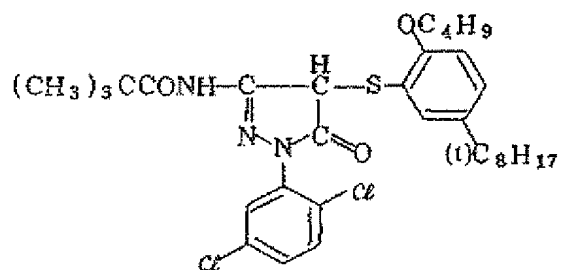
100

99
C-9n = 50
m = 25* m' = 25
* mol. wt. 約20,000

C-10



C-11

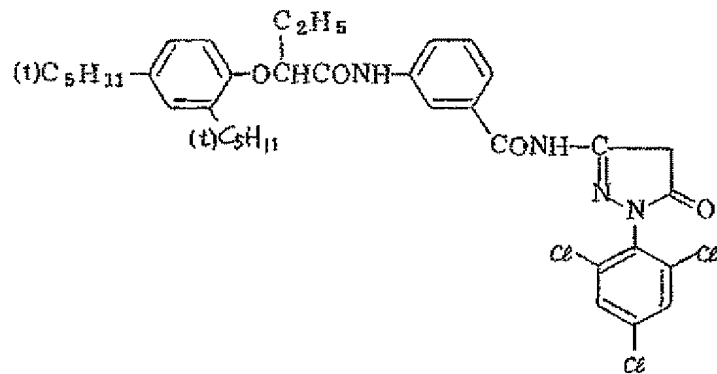


(51)

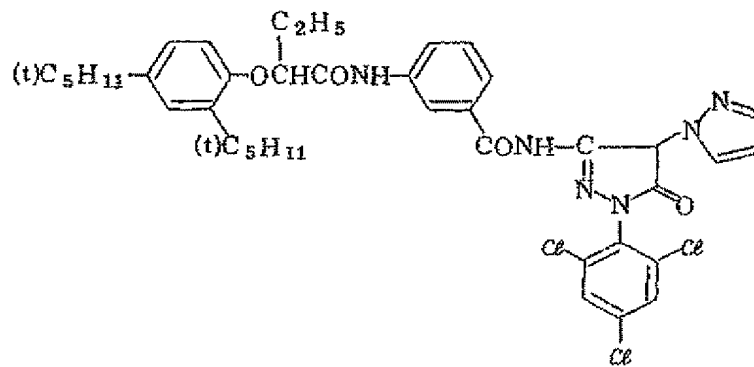
特公平6-75172

101
C - / 2

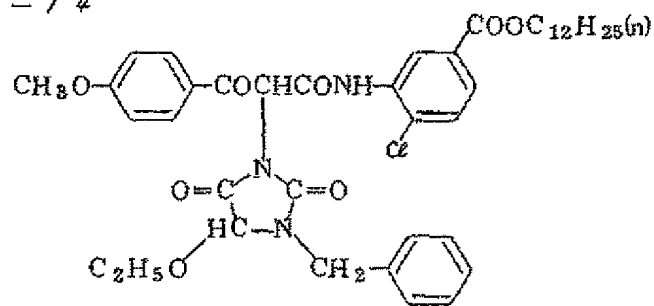
102



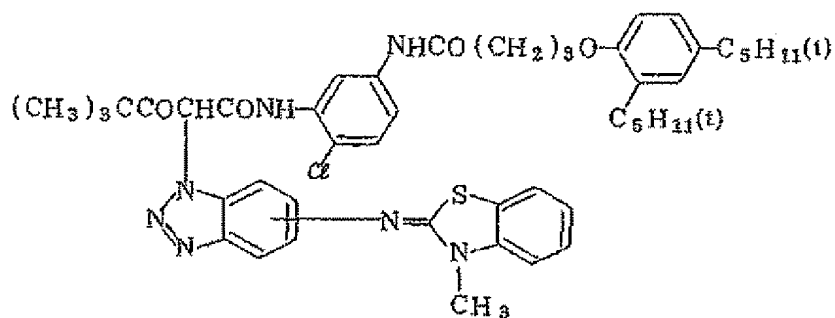
C - / 3



C - / 4

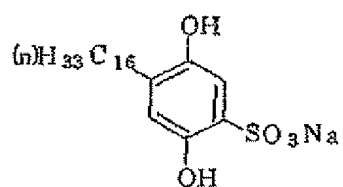


C-15 103 (52) 特公平6-75172
104



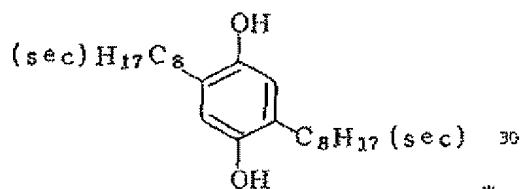
Cpd A

*増感色素 I

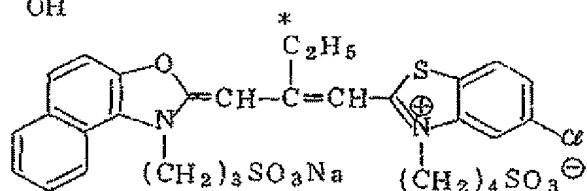


20

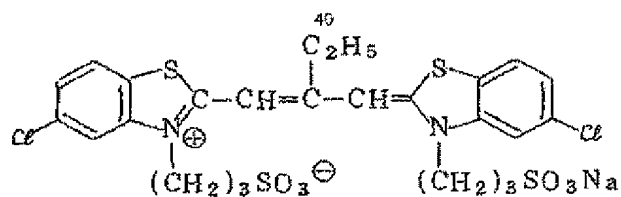
Cpd B



30



増感色素II



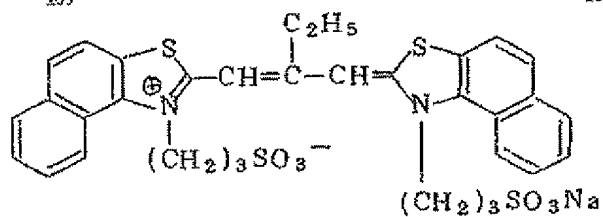
増感色素III

(53)

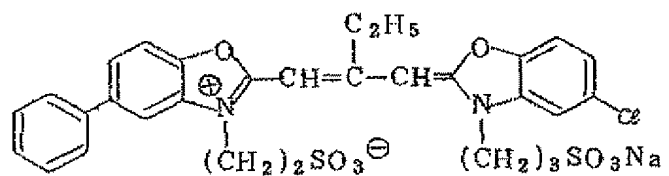
特公平6-75172

105

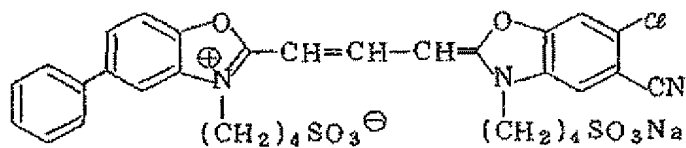
106



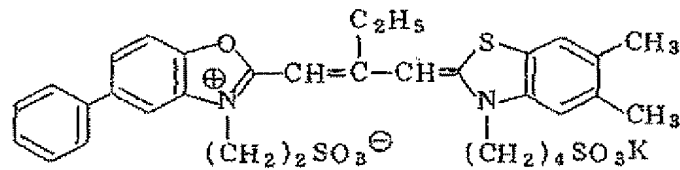
増感色素IV



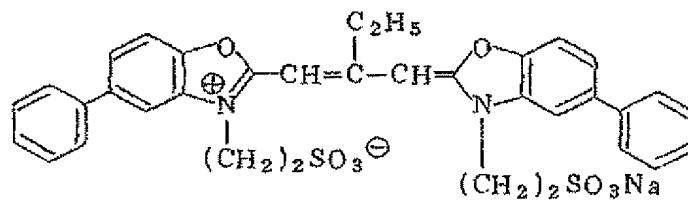
増感色素V



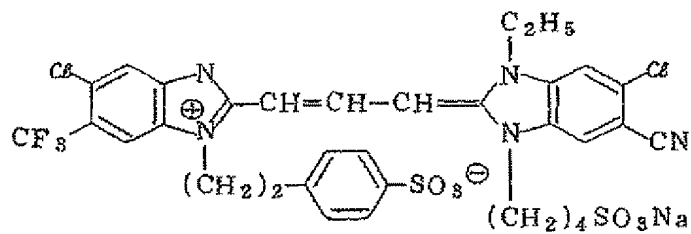
増感色素VI



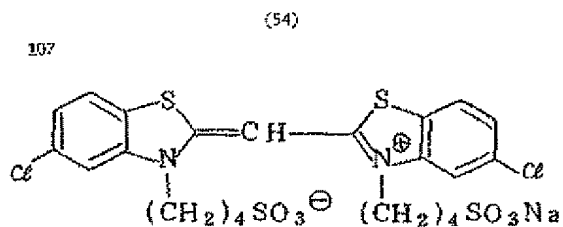
増感色素VII



増感色素VIII

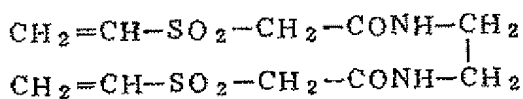


増感色素IX

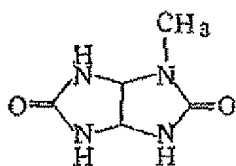


特公平6-75172

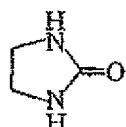
H - /



S - /



S - 2



以上の如くして作製した試料を101とした。

試料102~110の作製

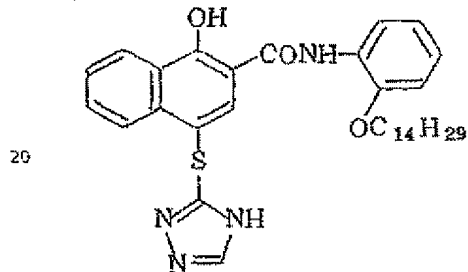
試料101において第3層、第4層のカプラーC-3のかわりに表1に示したカプラーに等モルおきかえた以外試料101と同様にして作成した。

試料101~110を35m/m巾に裁断したのち標準的な被写体を撮影し、下記処理工程(I)~(III)を通して各々50cmのランニングテストをおこなった。ランニング終了後、試料101~110を白光で20cmの露光を与え、下記現像処理をおこなった。

現像済の試料の顕像銀量を蛍光X線で分析した結果を表1に示した。

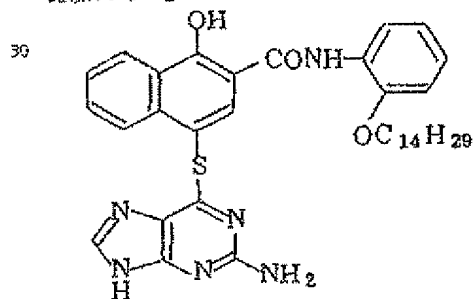
本発明のカプラーを用いた場合はランニング状態においても十分に顕像促進効果を発揮していることがわかる。

比較カプラーA



リサーチディスクロージャーNo.11449 (1973)に記載の化合物

比較カプラーB

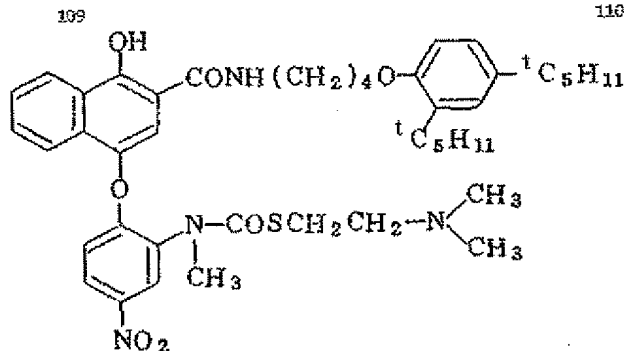


リサーチディスクロージャーNo.11449 (1973)に記載の化合物

比較カプラーC

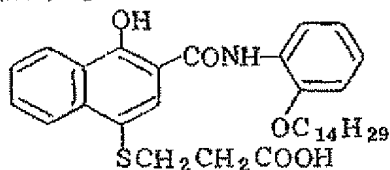
(55)

特公平6-75172



110

特開昭61-201247に記載の化合物
比較カブラーD



特開昭61-201247に記載の化合物
表-5 処理工程(I)
(温度85°C)

工程	処理(I)	
	時間	補充量*
発色機像	3分15秒	15ml
漂白	3分00秒	5ml
定着	4分00秒	30ml
安定①	30秒	-
安定②	30秒	-
安定③	30秒	30ml
乾燥	1分30秒 50°C	-

* 35%白1m当り

上記処理工程において、安定①、②、③は③→②→①への向流方式とした。又、定着液の水洗タンクへの持ち込み量は1m当り2mlであった。

《発色現像液》

	母液 (g)	補充液 (g)
ジエチレン	1.0	2.0
トリアミン五酢酸		
1-ヒドロキシ	2.0	3.3
エチレンジン-1,		
1-ジホスホン酸		
亜硫酸ナトリウム	4.0	5.0
炭酸カリウム	30.0	38.0

臭化カリウム	1.4	-
沃化カリウム	1.3mg	-
ヒドロキシアミン	2.4	3.2
4-(N-エチル-4,5	7.2	
N-β-ヒドロキシ		
エチルアミノ)-2-		
メチルアニリン硫酸塩		
水を加えて	1ℓ	1ℓ
pH	10.00	10.05

《漂白液》

	母液 (g)	補充液 (g)
エチレンジアミン	50	60
四酢酸第2鉄アンモ		
ニウム塩		
1,3-ジアミノブ	60	72
タン四酢酸第2鉄		
アンモニウム塩		
硝酸アンモニウム	10.0	12.0g
臭化アンモニウム	150g	170g
水を加えて	1ℓ	1ℓ
pH	5.0	5.8

《定着液》

	母液 (g)	補充液 (g)
エチレンジアミン四	1.0	1.2
酢酸二ナトリウム塩		
亜硫酸ナトリウム	4.0	5.0
重亜硫酸ナトリウム	4.6	5.8
チオ硫酸アンモニウム		
水溶液 (7%)	174ml	200ml
水を加えて	1ℓ	1ℓ
pH	5.5	5.6

《安定液》

	母液 (g)	補充液 (g)
ホルマリン		
(37%w/v)	2.0ml	3.0ml
ホリオキシエチレン	0.3	0.45
-p-モノニル		

(56)

特公平6-75172

111
 フェニルエーテル (平均重合度10)
 5-クロロ-2-メチル 0.03 0.045
 -4-イソチアゾリン-
 3-オン
 水を加えて 1ℓ 1ℓ

処理工程(Ⅱ) (温度38℃)

工程	処理(Ⅱ)	
	処理時間	補充量*
発色現像	3分15秒	15ml
漂白	1分00秒	10ml
漂白定着	3分15秒	15ml
水洗①	40秒	-
水洗②	1分00秒	1200ml
安定	20秒	15ml
乾燥	1分15秒 (60℃)	-

* 補充量は35%巾1ℓ長さ当り

上記処理工程において、水洗①と②は、③から④への向
 流水洗方式とした。次に、各処理液の組成を記す。

《発色現像液》

	母液 (g)	補充液 (g)
ジエチレン	1.0	1.1
トリアミン五酢酸		
1-ヒドロキシ		
エチリデン-1,1-	2.0	2.2
ジホスホン酸		
亜硫酸ナトリウム	4.0	4.9
炭酸カリウム	30.0	42.0
臭化カリウム	1.6	-
沃化カリウム	2.0mq	-
ヒドロキシアミン	2.4	3.6
4-(N-エチル-	5.0	7.3
N-β-ヒドロキシ		
エチルアミノ)-2-メチル		
アニリン硫酸塩		
水を加えて	1ℓ	1ℓ
pH	10.00	10.05
《漂白液》母液・補充液共通		
エチレンジアミン四酢酸第二鉄	120.0g	
アンモニウム塩		
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	10.0g	
硝酸アンモニウム	10.0g	
臭化アンモニウム	100.0g	
アンモニア水を加えて		pH7.3
水を加えて		1.0ℓ
《漂白定着液》母液・補充液共通		
エチレンジアミン四酢酸第二鉄	50.0g	
アンモニウム塩		50

112
 エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 5.0g
 亜硫酸ナトリウム 12.0g
 チオ硫酸アンモニウム水溶液 (70%) 240ml
 アンモニア水を加えて pH7.3
 水を加えて 1ℓ

《水洗水》
 水洗水としては、水道水をNa型強酸性カチオン交換樹脂
 (三菱化成(株)製 ダイヤイオンSK-1B)を充てんし
 たカラムに運水し、カルシウム2mg/l、マグネシウム1.2
 mg/lの水質にしたものを用いた。

《安定液》

処理工程(Ⅰ)と同じ

処理工程(Ⅲ) (温度38℃)

工程	処理時間	タンク容量	補充量*
発色現像	3分15秒	8ℓ	15ml
漂白定着	2分30秒	8ℓ	25ml
水洗①	20秒	4ℓ	3段向流方式
水洗②	20秒	4ℓ	
水洗③	20秒	4ℓ	
安定	20秒	4ℓ	10ml

* 感光材料35%巾1ℓ長さ当り

《発色現像液》

	母液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン	1.0	1.2
五酢酸		
1-ヒドロキシエチリ	2.0	2.4
デン-1,1-ジホスホン酸		
亜硫酸ナトリウム	2.0	4.8
炭酸カリウム	35.0	45.0
臭化カリウム	1.6	-
沃化カリウム	2.0mq	-
ヒドロキシシルアミン	2.0	3.6
4-(N-エチル-N-	5.0	7.5
β-ヒドロキシジエチル		
アミノ)-2-メチル		
アニリン硫酸塩		
水を加えて	1ℓ	1ℓ
pH (水酸化カリウム	10.20	10.35
を用いて)		
《漂白定着液》		
母液 (g)		補充液 (g)
エチレンジアミン	40	45
四酢酸第二鉄		
アンモニウム塩		
ジエチレントリアミン	40	45
五酢酸第二鉄		
アンモニウム塩		

113		(57)	特公平6-75172	
エチレンジアミン	10	10	紫外線吸収UV-1	0.2
四酢酸二・ナトリウム塩			高沸点有機溶媒GIL-1	0.02
亜硫酸ナトリウム	15	20	第2層(中間層)	
チオ硫酸アンモニウム	240	270	微粒子臭化銀(平均粒径0.07 μ)	0.15
水溶液(70%w/v)			ゼラチン	1.0
アンモニア水(26%)	15ml	12ml	第3層(低感度赤感乳剤層)	
水を加えて	1ℓ	1ℓ	沃臭化銀乳剤	
pH	6.7	6.5	(沃化銀2モル%、平均粒径0.3 μ)	1.5
《水洗水》			ゼラチン	0.9
以下の3種類を用いた。		10	増感色素A	1.0×10^{-4}
(1) 水道水			増感色素B	2.0×10^{-4}
カルシウム	26mg/l		カプラーD-1	0.5
マグネシウム	9mg/l		カプラーD-2	0.2
pH	7.2		カプラーD-3	0.02
(2) イオン交換処理水			カプラーD-4	0.01
三菱化成(株)製強酸性カチオン交換樹脂(Na形)を用いて上記水道水を処理し、下記水質とした。			高沸点有機溶媒GIL-1	0.1
カルシウム	1.1mg/l		高沸点有機溶媒GIL-2	0.1
マグネシウム	0.5mg/l		第4層(高感度赤感乳剤層)	
pH	6.6	20	単分散沃臭化銀乳剤	
(3) キレート剤添加した水道水			(沃化銀5モル%、平均粒径0.7 μ)	1.2
前記水道水に、エチレンジアミン四酢酸二・ナトリウム塩を500mg/lを添加した。			ゼラチン	1.0
pH	6.7		増感色素A	3×10^{-4}
以上記載の如くの工程及び処理液にて、実施した。			増感色素B	2×10^{-4}
			カプラーD-1	0.10
			カプラーD-2	0.03
			カプラーD-5	0.01
			カプラーD-4	0.02
			カプラーD-3	0.02
			高沸点有機溶媒GIL-2	0.1
		30	第5層(中間層)	
			ゼラチン	1.0
			化合物Cpd-A	0.05
			高沸点有機溶媒GIL-2	0.05
			第6層(低感度緑感乳剤層)	
			単分散沃臭化銀乳剤	
			(沃化銀3モル%、平均粒径0.3 μ)	0.6
			単分散沃臭化銀乳剤	
			(沃化銀6モル%、平均粒径0.5 μ)	0.7
			ゼラチン	1.0
		40	増感色素C	3×10^{-4}
			増感色素D	2×10^{-4}
			カプラーD-6	0.4
			カプラーD-7	0.1
			カプラーD-8	0.02
			カプラーD-9	0.01
			高沸点有機溶媒GIL-2	0.05
			第7層(高感度緑感層)	
			多分散沃臭化銀乳剤	
			(沃化銀7モル%、平均粒径0.8 μ)	0.8
		50	ゼラチン	0.9

試料No	表 第3、第4層 におけるカ プラーNo	表 1 鉄量(mg/m ²) 処理工程(I)(II)(III)		
		(I)	(II)	(III)
101(control)	C-3	45	48	52
102(比較例)	A	32	34	36
103 #	B	31	34	37
104 #	C	35	37	40
105 #	D	34	38	42
106(本発明)	(2)	11	18	20
107 #	(11)	13	15	22
108 #	(18)	14	16	19
109 #	(20)	14	20	23
110 #	(21)	10	16	18

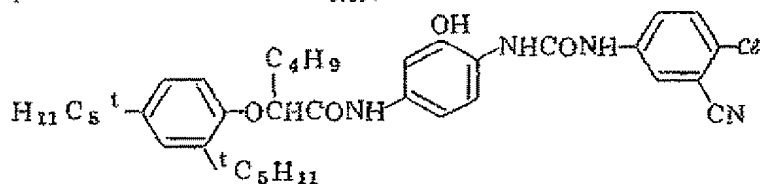
表用上は残留鉄量が30mg/m²をこえると色再現及び/又は階調バランス上大きく性能が劣化することが知られている。上表で明らかなように本発明の化合物を用いると、迅速処理においても実用上支障のない範囲であることがわかる。

実施例2
実施例1と同様な支持体に下記の各層よりなる多層感光材料を作製し、試料201とした。
第1層(ハレーション防止層)
黒色コロイド銀 0.2
ゼラチン 1.0

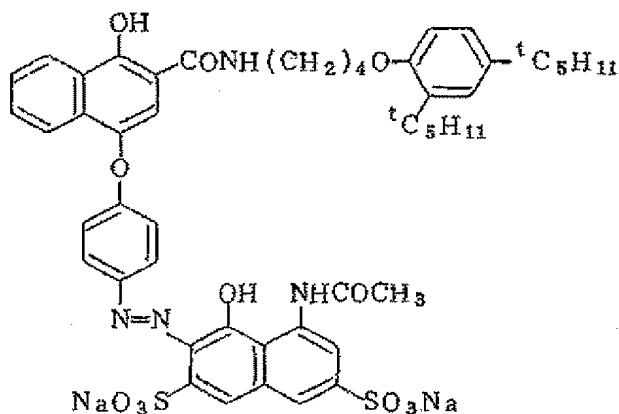
(58)

特公平6-75172

	115		115
増感色素C	2×10^{-4}	* 高沸点有機溶媒OIL-3	0.01
増感色素D	1.5×10^{-4}	第11層 (高感度青感乳剤層)	
カプラーD-6	0.08	単分散沃臭化銀乳剤	
カプラーD-7	0.05	(沃化銀8モル%、平均粒径 1.5μ)	0.7
カプラーD-9	0.02	ゼラチン	0.5
高沸点有機溶媒OIL-1	0.08	増感色素E	5×10^{-4}
高沸点有機溶媒OIL-3	0.03	増感色素F	5×10^{-4}
第8層 (中間層)		カプラーD-10	0.2
ゼラチン	1.2	カプラーD-4	0.05
化合物Cpd-A	0.6	10 高沸点有機溶媒OIL-3	0.01
高沸点有機溶媒OIL-1	0.3	第17層 (第1保護層)	
第9層 (イエローフィルター層)		ゼラチン	0.5
黄色コロイド銀	0.1	微粒子臭化銀乳剤	
ゼラチン	0.8	(平均粒径 0.07μ)	0.33
化合物Cpd-A	0.2	カプラーD-11	0.1
高沸点有機溶媒OIL-1	0.1	紫外線吸収剤W-2	0.1
第10層 (低感度青感乳剤層)		紫外線吸収剤W-3	0.2
単分散沃臭化銀乳剤		高沸点有機溶媒OIL-4	0.01
(沃化銀6モル%、平均粒径 0.3μ)	0.3	第13層 (第2保護層)	
単分散沃臭化銀乳剤	20	ゼラチン	0.8
(沃化銀5モル%、平均粒径 0.6μ)	0.3	ポリメチルメタクリレート粒子	
ゼラチン	1.0	(直径 1.5μ)	0.2
増感色素E	1×10^{-4}	ホルムアルデヒドスカベンジャーH-	10.5
増感色素F	1×10^{-4}	その他界面活性剤W-1、硬膜剤H-1を添加した。	
カプラーD-10	0.9	カプラー D-1	
カプラーD-4	0.05*		



カプラー D-2



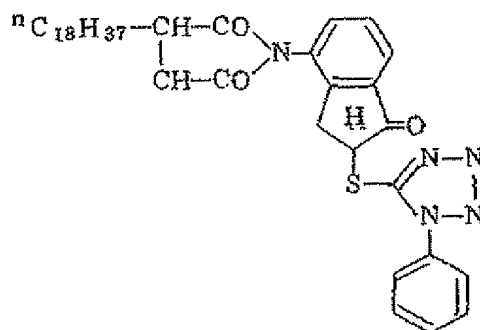
(59)

特公平6-75172

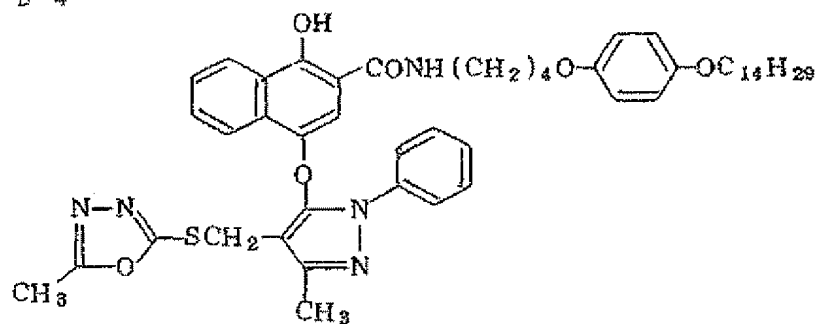
117

118

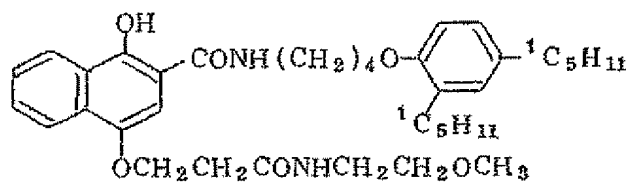
カプラー D-3



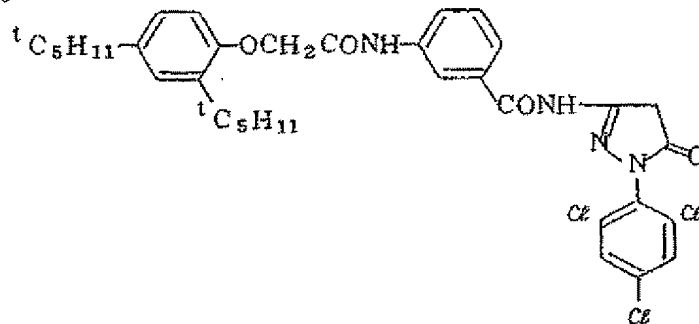
カプラー D-4



カプラー D-5



カプラー D-6



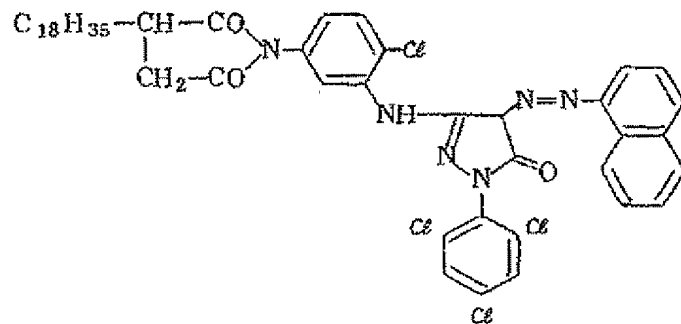
(60)

特公平6-75172

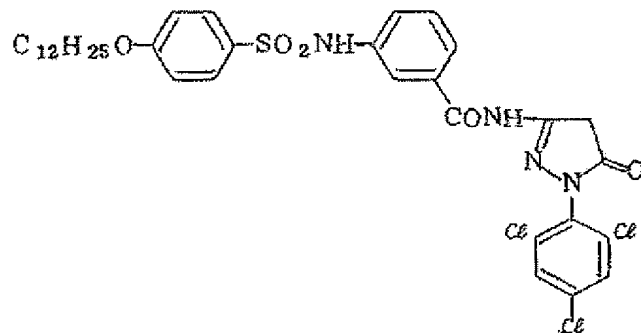
119

120

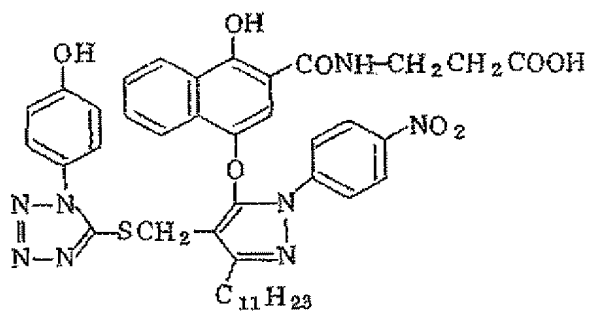
カプラー D-7



カプラー D-8



カプラー D-9

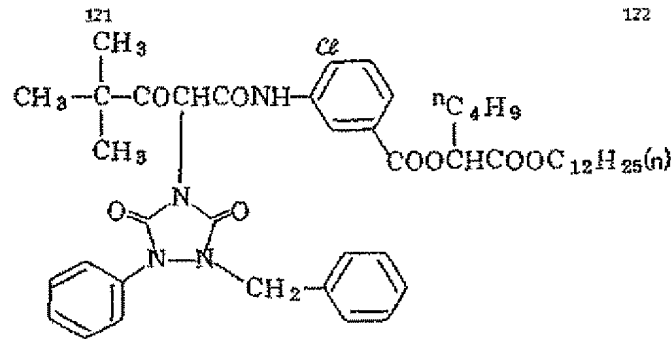


カプラー D-10

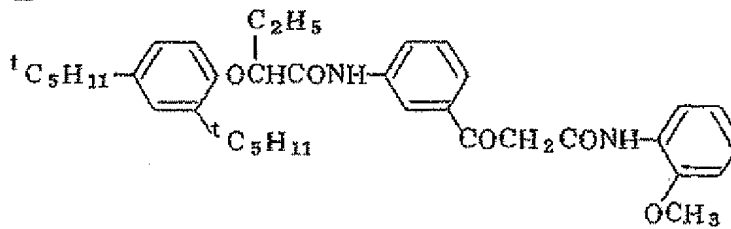
(61)

特公平6-75172

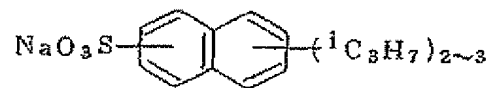
122



カブラー D-11

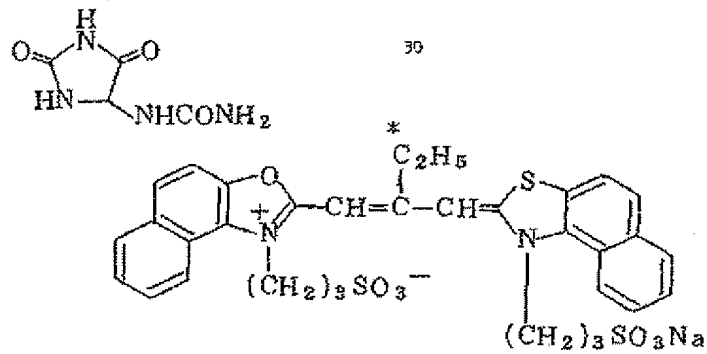


界面活性剤 W-1

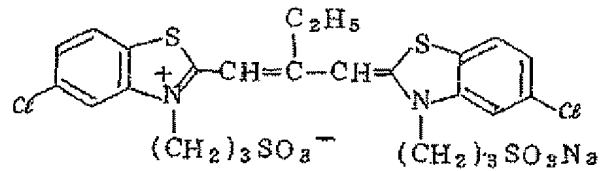


ホルマリンスカベンジャー S-1

*増感色素A



増感色素B



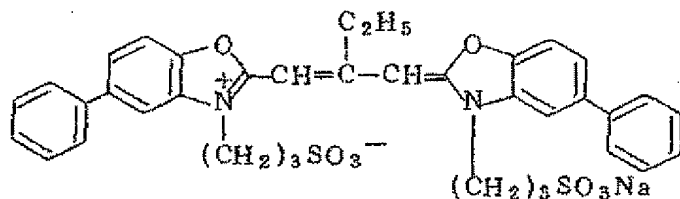
(62)

特公平6-75172

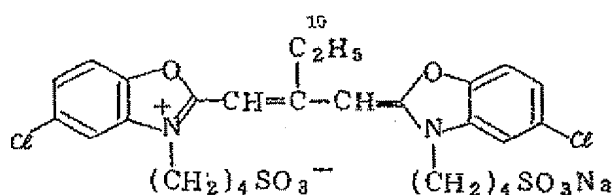
123

124

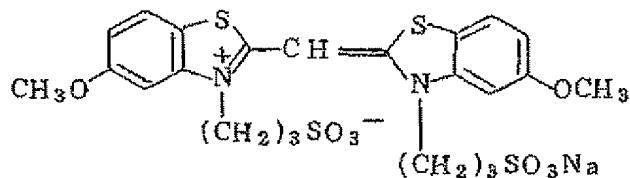
増感色素C



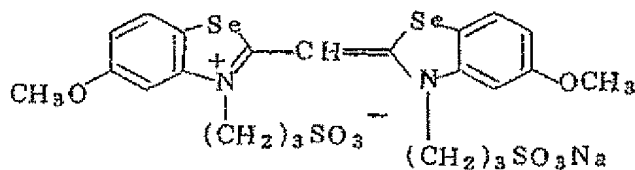
増感色素D



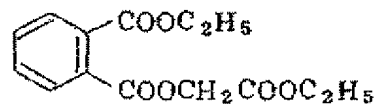
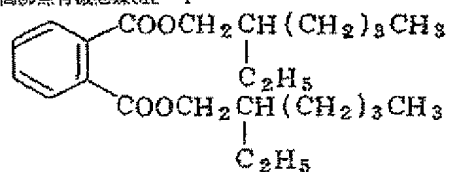
増感色素E



増感色素F

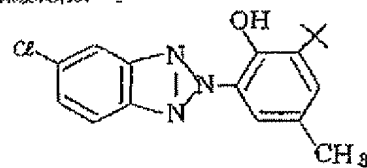


高沸点有機溶媒CIL-1



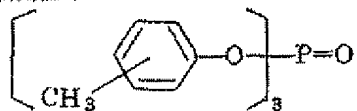
紫外線吸収剤uv-1

40



紫外線吸収剤uv-2

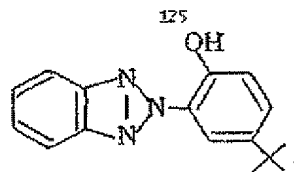
高沸点有機溶媒CIL-2



高沸点有機溶媒CIL-3

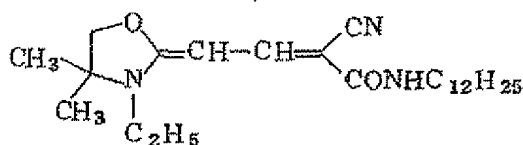
(63)

特公平6-75172

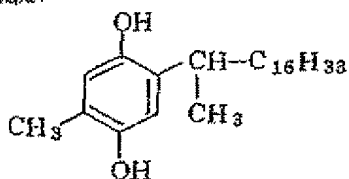


* 紫外線吸収剤UV-3

126



化合物Cpca



* 料201と同様にして作成した。

試料211~214

試料201において第6層、第7層のカプラーD-6のかわりに表2に示したカプラーに等モルおきかえた以外試料201と同様にして作製した。得られた試料を実施例1と同様にして処理工程(III)のランニング処理をした後、ストリップスして200MSの露光を与えて処理し、残留銀量を測定した。

20 結果を表2に示した。

本発明のカプラーを用いた場合はいずれも残留銀量が少

なく、ランニング状態においても十分に漂白促進効果を有していることがわかる。

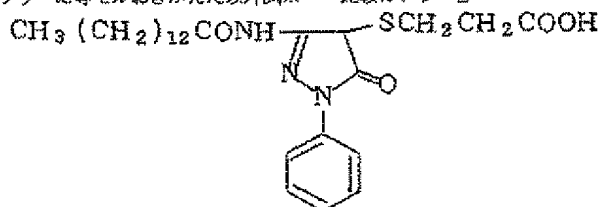
硬膜剤H-1

CH₂=CHSO₂(CH₂)₃SO₂CH=CH₂

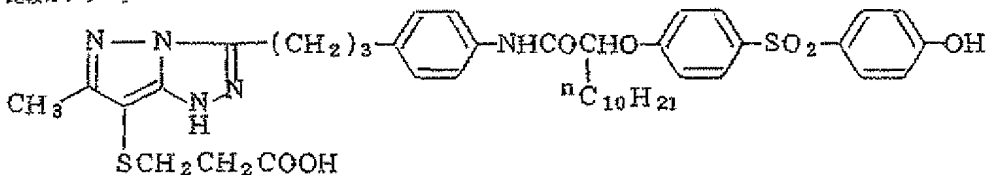
試料202~215の作製

試料201において第3層、第4層のカプラーD-1のかわりに表1に示したカプラーに等モルおきかえた以外試料

比較カプラーE



比較カプラーF



(いずれも特開昭51-201247に記録の化合物)

試料No	表 2		残留銀量 (mg/m ²) 処理工程(Ⅲ)
	第3層、第4層におけるカプラーNo	第6層、第7層におけるカプラーNo	
201(Control)	D-1	D-6	47
202(比較例)	A	#	92
203 #	B	#	34
204 #	C	#	35

試料No	第3層、第4層におけるカプラーNo	第6層、第7層におけるカプラーNo	残留銀量 (mg/m ²) 処理工程(Ⅲ)
205 #	0	#	30
206(本発明)	(2)	#	17
207 #	(11)	#	18
208 #	(18)	#	18
209 #	(20)	#	18
210 #	(21)	#	16

50

(64)

特公平6-75172

試料名	127		塗布量 (mg/cm ²) 処理工程(回)
	第3層、第4層におけるカプラー名	第6層、第7層におけるカプラー名	
211(比較例)	D-1	E	32
212 #	#	F	35
213(本発明)	#	(5)	23
214 #	#	(6)	25

本発明の化合物を用いた場合はいずれも実用上問題のないレベルになっていることは明らかである。

実施例3

下塗りを実施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記のような組成の各層よりなる多層カラー感光材料を作製し、試料301とした。

第1層：ハレーション防止層

黒色コロイド銀	0.25g/m ²
紫外線吸収剤U-1	0.04g/m ²
紫外線吸収剤U-2	0.1g/m ²
紫外線吸収剤U-3	0.1g/m ²
高沸点有機溶媒(Cn1-2)	0.01cc/m ²

を含むゼラチン層(乾燥膜厚2μ)

第2層：中間層

化合物 CpdC	0.05g/m ²
化合物 i-1	0.05g/m ²
高沸点有機溶媒(Cn1-1)	0.05cc/m ²

を含むゼラチン層(乾燥膜厚1μ)

第3層：第1赤感乳剤層

増感色素S-1およびS-2で分光増感された臭化銀乳剤(平均粒径0.3μ AgI含量4モル%)

銀量0.5g/m ²
カプラー F-1	0.2g/m ²
カプラー F-2	0.05g/m ²
化合物 i-2	2 × 10 ⁻³ g/m ²
高沸点有機溶媒(Cn1)	0.12cc/m ²

を含むゼラチン層(乾燥膜厚1μ)

第4層：第2赤感乳剤層

増感色素S-1およびS-2で分光増感された臭化銀乳剤(平均粒径0.6μ, AgI含量3モル%)

銀量0.8g/m ²
カプラー F-1	0.55g/m ²
カプラー F-2	0.14g/m ²
化合物 i-2	1 × 10 ⁻³ g/m ²
高沸点有機溶媒(Cn1-1)	0.33cc/m ²
染料 D-1	0.02g/m ²

を含むゼラチン層(乾燥膜厚2.5μ)

第5層：中間層

化合物 CpdC	0.1g/m ²
高沸点有機溶媒(Cn1-1)	0.1cc/m ²
染料 D-2	0.02g/m ²

を含むゼラチン層(乾燥膜厚1μ)

第6層：第1緑感乳剤層

10

増感色素S-3およびS-4を含有する沃臭化銀乳剤(平均粒径0.3μ m, AgI含量4モル%)

銀量0.7g/m ²
カプラー F-3	0.02g/m ²
カプラー F-5	0.10g/m ²
高沸点有機溶媒(Cn1-1)	0.26cc/m ²

を含むゼラチン層(乾燥膜厚1μ)

第7層：第2緑感乳剤層

増感色素S-3およびS-4を含有する沃臭化銀乳剤(平均粒径0.5μ m, AgI含量2.5モル%)

銀量0.7g/m ²
カプラー F-4	0.16g/m ²
カプラー F-5	0.10g/m ²
高沸点有機溶媒(Cn1-2)	0.05cc/m ²
染料 D-3	0.05g/m ²

を含むゼラチン層(乾燥膜厚2.5μ)

第8層：中間層

化合物 CpdC	0.05g/m ²
高沸点有機溶媒(Cn1-2)	0.1cc/m ²
染料 D-1	0.01g/m ²

を含むゼラチン層(乾燥膜厚1μ)

第9層：黄色フィルター層

黄色コロイド銀	0.1g/m ²
化合物 CpdC	0.02g/m ²
化合物 CpdB	0.03g/m ²

(実施例1と同じ)

高沸点有機溶媒(Cn1-1)

を含むゼラチン層(乾燥膜厚1μ)

第10層：第1青感乳剤層

増感色素S-5を含有する平板沃臭化銀乳剤(平均アスペクト比8、平均粒径0.7μ m, AgI含量2モル%)

銀量0.6g/m ²
カプラー F-6	0.1g/m ²
カプラー F-7	0.4g/m ²
高沸点有機溶媒(Cn1-1)	0.1cc/m ²

を含むゼラチン層(乾燥膜厚1.5μ)

第11層：第2青感乳剤層

増感色素S-6を含有する平板沃臭化銀乳剤(平均アスペクト比12、平均粒径1.2μ m, AgI含量2モル%)

銀量1.0g/m ²
カプラー F-6	0.4g/m ²
カプラー F-8	0.8g/m ²
高沸点有機溶媒(Cn1-1)	0.23cc/m ²
染料 D-5	0.02g/m ²

を含むゼラチン層(乾燥膜厚3μ)

第12層：第1保護層

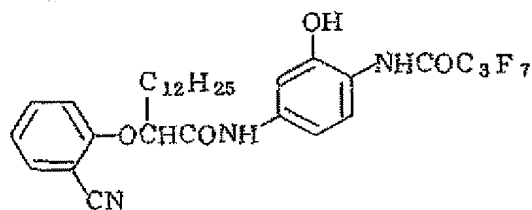
紫外線吸収剤U-1	0.02g/m ²
紫外線吸収剤U-2	0.32g/m ²
紫外線吸収剤U-3	0.03g/m ²

高沸点有機溶媒(Cn1-2)

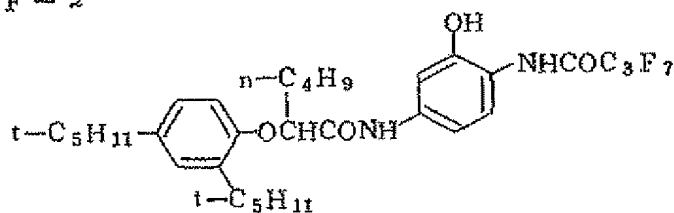
50

129
 を含むゼラチン層（乾燥膜厚2 μ ）
 第1層：第2保護層
 表面をかぶらせろ過粒子洗剤化銀乳剤
 銀量0.1g/m²
 （ヨード台盤1モル％、平均粒子サイズ0.05 μ ） *
 F - 1

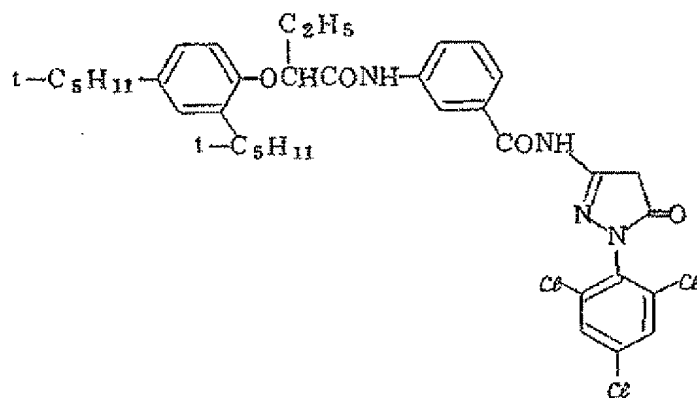
(65) 130
 特公平6-75172
 *ポリメチルメタクリレート粒子（平均径径1.5 μ ）
 を含むゼラチン層（乾燥膜厚2.5 μ ）
 各層には上記組成物の他に、ゼラチン硬化剤F-1（実
 施例1のものと同じ）、および界面活性剤を添加した。
 試料を作るのに用いた化合物を以下に示す。



F - 2



F - 3

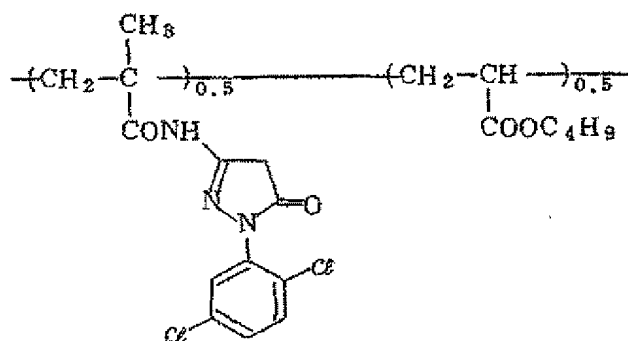


(66)

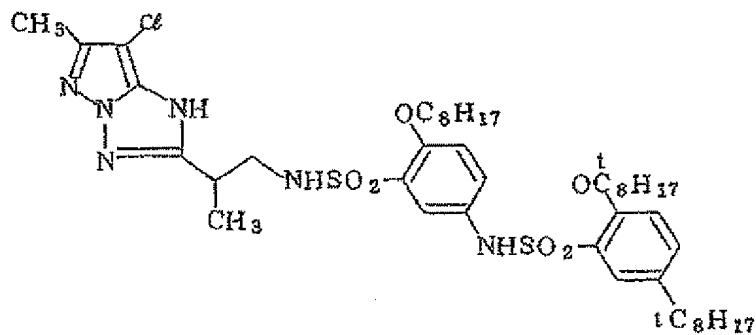
特公平6-75172

131
F-4

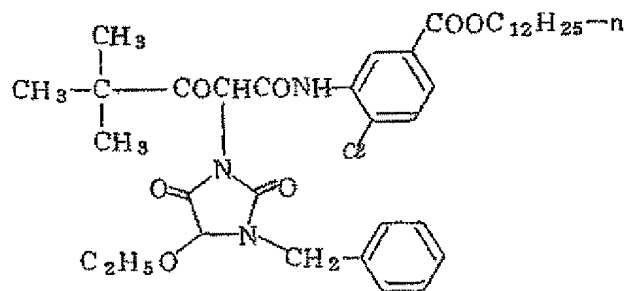
132



F-5



F-6

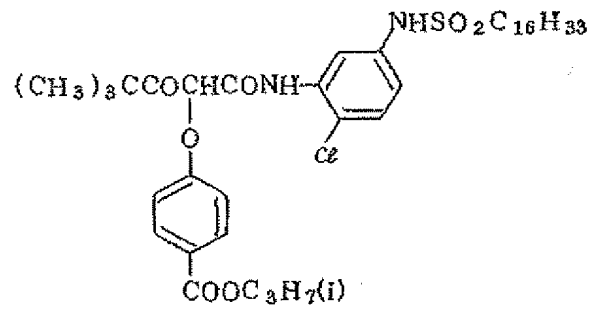


(67)

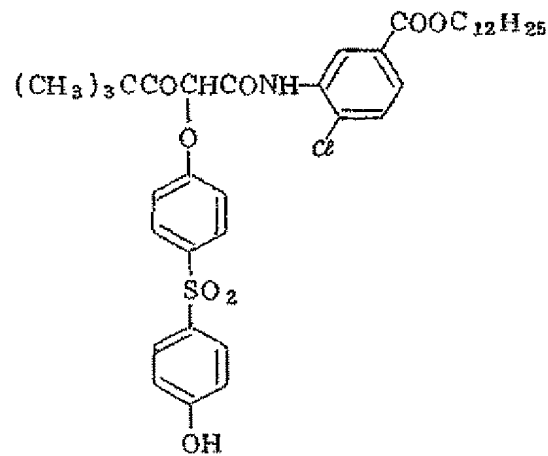
特公平6-75172

133
F-7

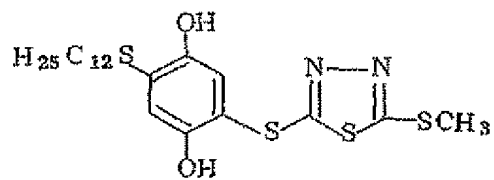
134



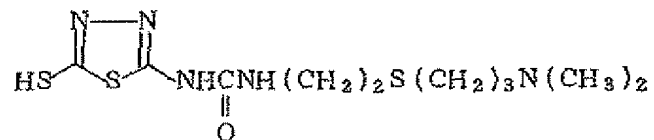
F-8

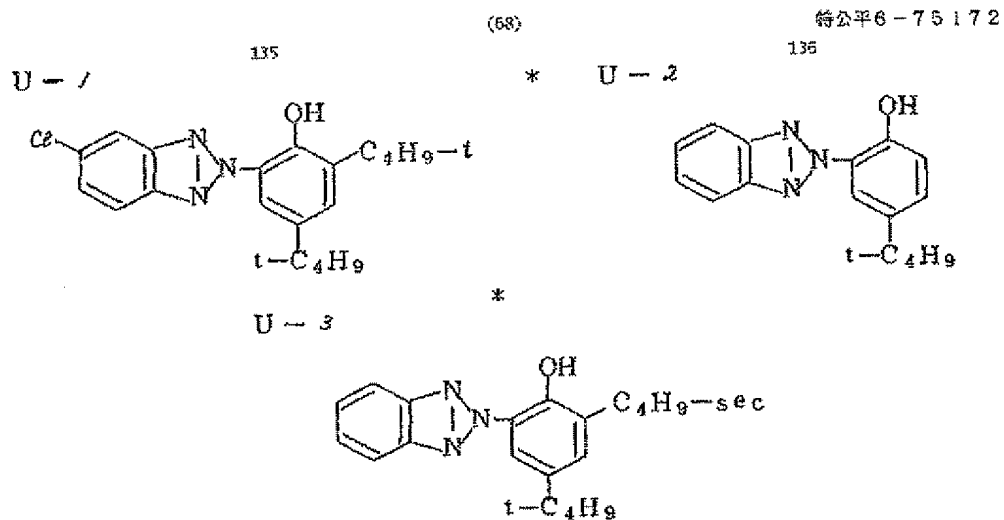


化合物 I-1

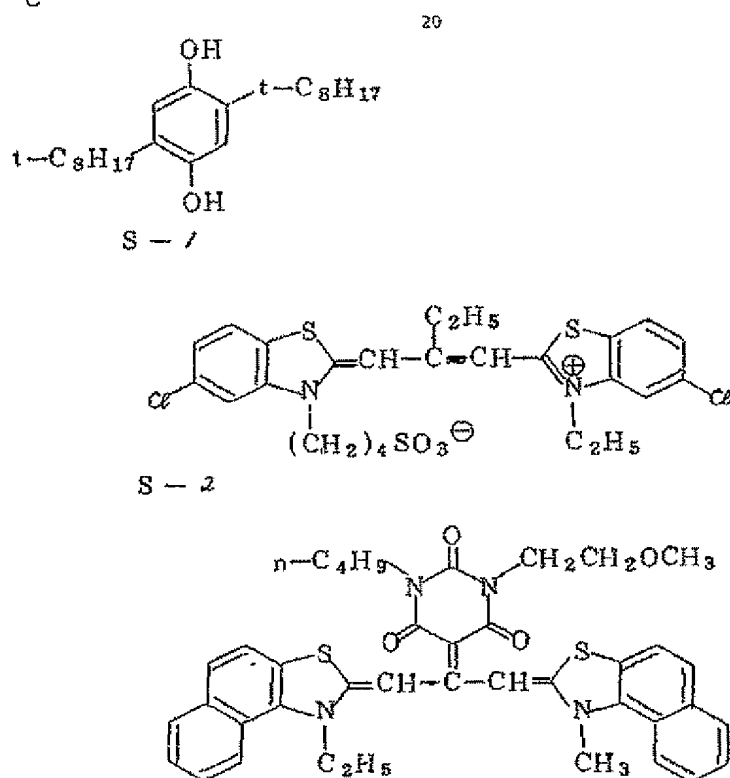


化合物 I-2





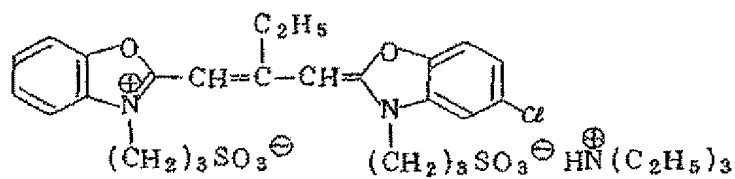
Cpd C



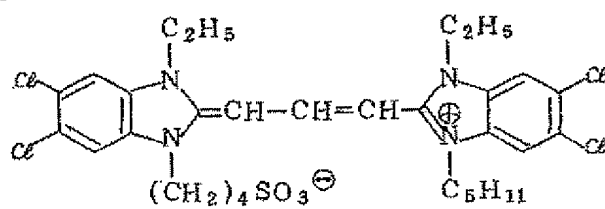
(59)

特公平6-76172

138

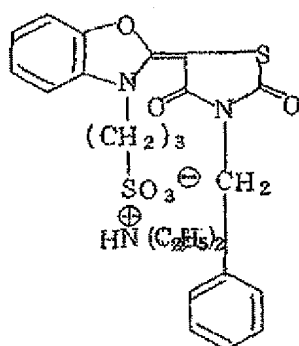
S - 3 ¹³⁷

S - 4



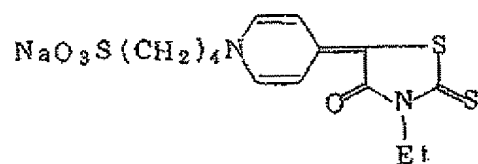
S - 5

20



30

S - 6

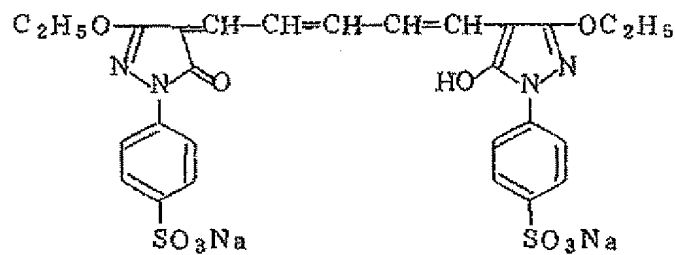


(70)

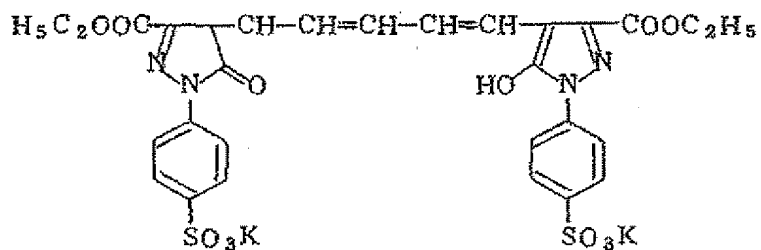
特公平6-75172

D-1

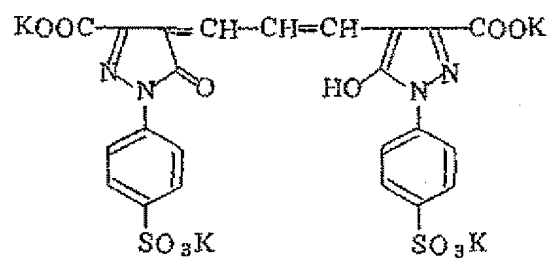
140



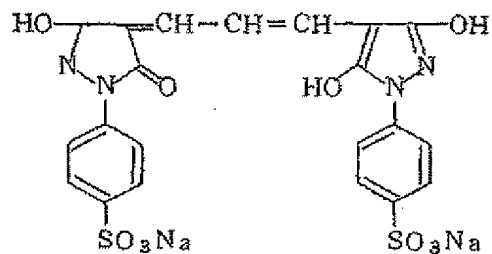
D-2



D-3



D-4

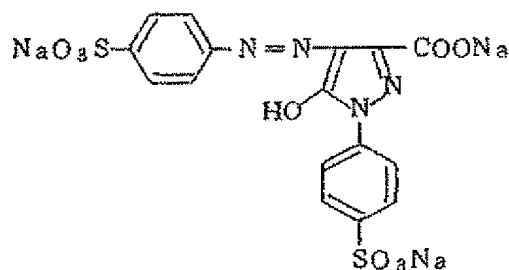


(71)

特公平6-75172

141
D-5

142



尚、高沸点有機溶媒01-1及び2は実施例1で使用したものと同一である。

試料302~310の作製

試料302において第3層、第4層におけるカプラーF-1、F-2の合計を表3に示したカプラーに等モルおきかえる以下試料302と同様にして作成した。

以上のようにして作成した試料を実施例1と同様に下記処理にてランニングテストをおこなう。この場合未露光部の残留銀量を測定した。結果を表3に示した。

処理工程	温度	時間	補充量	タンク容量
第一現像	38°C	6分	2200ml	10ℓ
第一リンス	#	1分	2200ml	2ℓ
反転	#	1分	1100ml	2ℓ
発色現像	#	6分	2200ml	10ℓ
漂白	#	2分	2200ml	5ℓ
漂白定着	#	3分	1100ml	5ℓ
水洗①	33°C	1分	-	2ℓ
水洗②	#	1分	2100ml	2ℓ
安定	#	1分	1100ml	2ℓ
乾燥	80°C	2分	-	-

ここで水洗浴への補充方式は、水洗②に補充液を入れ、水洗②のオーバーフローを水洗①に導く、いわゆる向流補充方式とした。

また、漂白液のオーバー・フローは、漂白定着液に導いた。

処理液組成は以下の通りであった。

第一現像液

	タンク液	補充液
ニトリロ-N,N,N-トリメチレン	2.0g	2.0g
ホスホン酸5ナトリウム塩		
亜硫酸ナトリウム	30g	30g
ハイドロキノン・モノスルホン酸カリウム	20g	20g
炭酸カリウム	33g	33g

	タンク液	補充液
1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリジン	2.0g	2.0g
臭化カリウム	2.5g	-
チオシアン酸カリウム	1.2g	1.2g
次化カリウム(0.1%液)	2ml	-
水を加えて	1000ml	1000ml
pH	9.00	9.05

pHは塩酸又は水酸化カリウムで調整する。		
第一リンス液(タンク液、補充液とも)		
第一リンス液		
K ₂ FeO ₄	6.0g	
5-スルホサリチル酸	1.5g	
水を加えて	1000ml	
pH	7.0	
30 反転液(タンク液、補充液とも)		
ニトリロ-N,N,N-トリメチレン		
ホスホン酸5ナトリウム塩	3.0g	
塩化第一スズ(2水塩)	1.0g	
p-アミノフェノール	0.1g	
水酸化ナトリウム	8g	
水酢酸	15ml	
水を加えて	1000ml	
pH	6.0	

40 pHは、塩酸又は水酸化ナトリウムで調整する。
発色現像液

	タンク液	補充液
ニトリロ-N,N,N-トリメチレン	2.0g	2.0g
ホスホン酸5ナトリウム塩		
亜硫酸ナトリウム	7.0g	7.0g
リン酸3ナトリウム(12水塩)	36g	36g
臭化カリウム	1.0g	0.3g
次化カリウム(0.1%液)	90ml	-
水酸化ナトリウム	3.0g	3.0g
シトラジン酸	1.5g	1.5g

50

(72)

特公平6-75172

143

	タンク液	補充液
N-エチル-N-(β-メタンシル ホニアミドエチル)-3-メチル- 4-アミノアニリン塩	11g	11g
3,6-ジチアオクタン-1,8-ジオ ール	1.0g	1.0g
水を加えて	1000ml	1000ml

pH 11.8 12.05
pHは塩酸又は水酸化ナトリウムで調整する。

【漂白液】

タンク液、補充液とも

臭化アンモニウム	100g	
エチレンジアミン四酢酸		
第2鉄アンモニウム塩	120g	
エチレンジアミン四酢酸		
2ナトリウム塩	10.0g	
硝酸ナトリウム	10.0g	
水を加えて	1000ml	

pH 6.5

【漂白定着液】

	タンク液	補充液
臭化アンモニウム	50g	-
エチレンジアミン四酢酸第2鉄ア ンモニウム塩	60g	-
エチレンジアミン四酢酸2ナトリ ウム塩	5g	1.0g
硝酸アンモニウム	5g	-
亜硝酸ナトリウム	12.0g	12.0g
チオ硫酸ナトリウム	240ml	400ml
水を加えて	1000ml	1000ml
pH	7.3	8.0

安定液

水	800ml
ホルマリン (37%)	5.0ml
富士ドライウエル	5.0ml
水を加えて	1000ml

表 3

試料No.	第3、第4層にお けるカプラーNo.	残留銀量 (mg/cm ²)
301(Control)	F-1/F-2	59
302(比較例)	A	41
303 #	B	39
304 #	C	33
305 #	D	36
306(本発明)	(2)	21
307 #	(11)	23
308 #	(13)	22
309 #	(20)	24
310 #	(21)	20

上表より明らかなように本発明の試料では残留銀量は実

144

用上許容内であることがわかる。

実施例4

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、
下記に示すような組成の各層よりなる多層カラー感光材
料である試料401を作製した。

(感光層の組成)

塗布量はハロゲン化銀およびコロイド銀については銀の
q/m²単位で表わした量を、またカプラー、添加剤および
ゼラチンについてはq/m²単位で表わした量を、また増感
色素については同一層内のハロゲン化銀1モルあたりの
モル数で示した。

第1層(ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	0.2
ゼラチン	1.3
ExM-9	0.05
UV-1	0.03
UV-2	0.05
UV-3	0.05
Solv-1	0.15
Solv-2	0.15
Solv-3	0.05

第2層(中間層)

ゼラチン	1.0
UV-1	0.03
ExC-4	0.02
ExF-1	0.004
Solv-1	0.1
Solv-2	0.1

30 第3層(低感度赤感乳剤層)

沃臭化銀乳剤(AqI4モル%)、均一AqI型、球相当径0.5
μ、球相当径の変動係数20%、板状粒子、直径/厚み比
3.0)

塗布銀量 1.2

沃臭化銀乳剤(AqI3モル%)、均一AqI型、球相当径0.3
μ、球相当径の変動係数15%、球形粒子、直径/厚み比
1.0)

塗布銀量 0.6

ゼラチン	1.0
ExS-1	4 × 10 ⁻⁴
ExS-2	5 × 10 ⁻³
ExC-1	0.05
ExC-2	0.50
ExC-3	0.03
ExC-4	0.12
ExC-5	0.01

40 第4層(高感度赤感乳剤層)

沃臭化銀乳剤(AqI6モル%)、コアシェル比1:1の内部高A
qI型、球相当径0.7μ、球相当径の変動係数15%、板状
粒子、直径/厚み比5.0)

145	(73)	特公平6-75172
塗布銀量0.7		146
ゼラチン1.0		Solv-10.02
ExS-1 3×10^{-4}		第9層 (赤感層に対する重層効果のドナー層)
ExS-2 2.3×10^{-3}		沃臭化銀乳剤 (AqI2モル%, コアシエル比2:1の内部高A
ExC-20.32		qI型, 球相当径1.0 μ , 球相当径の変動係数15%, 板状
ExC-70.05		粒子, 直径/厚み比6.0)
ExC-40.05		塗布銀量0.35
Solv-10.05		沃臭化銀乳剤 (AqI2モル%, コアシエル比1:1の内部高A
Solv-30.05		qI型, 球相当径0.4 μ , 球相当径の変動係数20%, 球形
第5層 (中間層)	10	粒子, 直径/厚み比6.0)
ゼラチン0.5		塗布銀量0.20
Cpd-10.1		ゼラチン0.5
Solv-10.05		ExS-3 8×10^{-4}
第6層 (低感度青感乳剤層)		ExY-130.11
沃臭化銀乳剤 (AqI4モル%, コアシエル比1:1の表面高A		ExM-120.03
qI型, 球相当径0.5 μ , 球相当径の変動係数15%, 板状		ExM-140.10
粒子, 直径/厚み比4.0)		Solv-10.20
塗布銀量0.35		第10層 (イエローフィルター層)
沃臭化銀乳剤 (AqI3モル%, 均一AqI型, 球相当径0.3		黄色コロイド膜0.05
μ , 球相当径の変動係数25%, 球形粒子, 直径/厚み比	20	ゼラチン0.5
1.0)		Cpd-20.13
塗布銀量0.20		Cpd-10.10
ゼラチン1.0		第11層 (低感度青感乳剤層)
ExS-3 5×10^{-4}		沃臭化銀乳剤 (AqI4.5モル%, 均一AqI型, 球相当径0.7
ExS-4 3×10^{-4}		μ , 球相当径の変動係数15%, 板状粒子, 直径/厚み比
ExS-5 1×10^{-4}		7.0)
ExM-80.4		塗布銀量0.3
ExM-90.07		沃臭化銀乳剤 (AqI3モル%, 均一AqI型, 球相当径0.3
ExM-100.02		μ , 球相当径の変動係数25%, 板状粒子, 直径/厚み比
ExY-110.03		7.0)
Solv-10.2	30	塗布銀量0.15
Solv-40.01		ゼラチン1.6
第7層 (高感度青感乳剤層)		ExS-6 2×10^{-4}
沃臭化銀乳剤 (AqI4モル%, コアシエル比1:3の内部高A		ExC-160.05
qI型, 球相当径0.7 μ , 球相当径の変動係数20%, 板状		ExC-20.10
粒子, 直径/厚み比5.0)		ExM-30.02
塗布銀量0.8		ExY-130.07
ExS-3 5×10^{-4}		ExY-150.5
ExS-4 3×10^{-4}		ExC-171.0
ExS-5 1×10^{-4}		Solv-10.20
ExM-80.1	40	第12層 (高感度青感乳剤層)
ExM-90.02		沃臭化銀乳剤 (AqI10モル%, 内部高AqI型, 球相当径1.
ExY-110.03		0 μ , 球相当径の変動係数25%, 多直双晶板状粒子, 直
ExC-20.03		径/厚み比2.0)
ExM-140.01		塗布銀量0.5
Solv-10.2		ゼラチン0.5
Solv-40.01		ExS-6 1×10^{-4}
第8層 (中間層)		ExY-150.20
ゼラチン0.5		ExY-130.01
Cpd-10.05	50	Solv-10.10
		第13層 (第1保護層)

(74)

特公平6-75172

	147	
ゼラチン	0.8
W-4	0.1
W-5	0.15
Solv-1	0.01
Solv-2	0.01

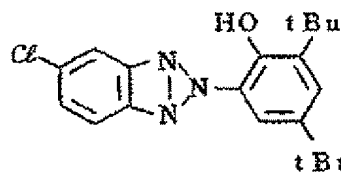
第1層 (第2保護層)

微粒子酸化銀乳剤 (AgI2モル%, 均一AgI型, 球相当径 0.07μ)

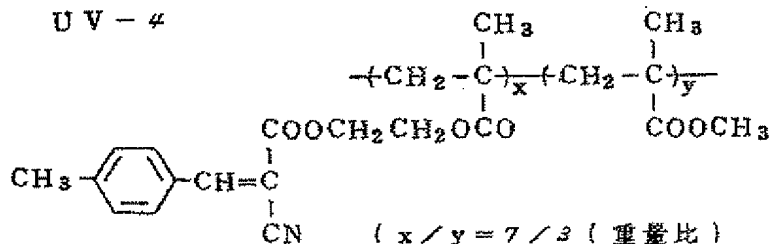
	0.5
ゼラチン	0.45
ポリメチルメタクリレート粒子		
直径1.5μ	0.2
H-1	0.4
Cpd-3	0.5
Cpd-4	0.5

各層には上記の成分の他に乳剤の安定化剤Cpd-3 (0.04g/m²), 界面活性剤Cpd-4 (0.02g/m²) を塗布助剤として添加した。その他以下の化合物Cpd-5 (0.5g/m²) ~Cpd-6 (0.5g/m²) を添加した。

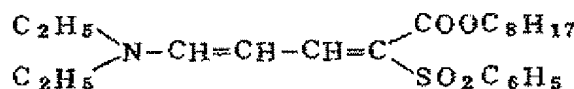
UV-1



UV-4

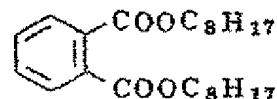


UV-5

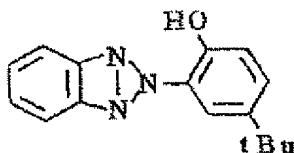


Solv-1 リン酸トリクレジル
Solv-2 フタル酸ジブチル

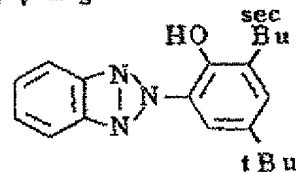
Solv-3



UV-2



UV-3

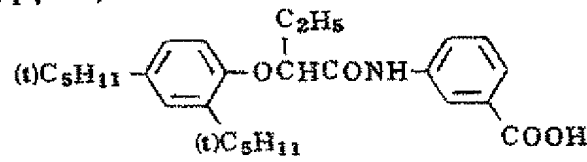


(75)

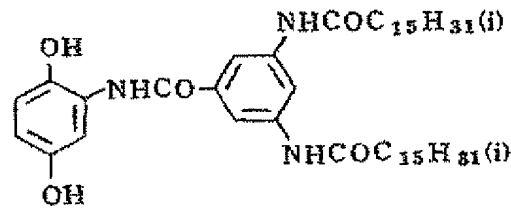
特公平6-75172

149
Solv - 4

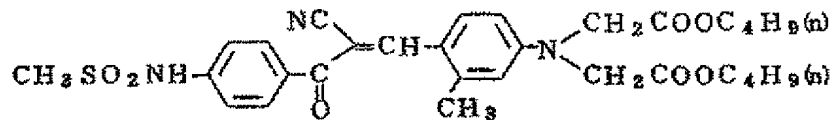
150



Cpd - 1

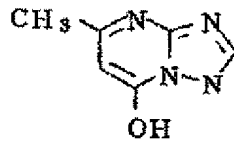


Cpd - 2

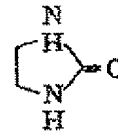


Cpd - 3

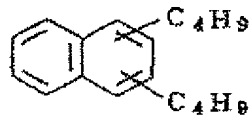
Cpd - 6



30

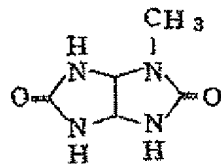


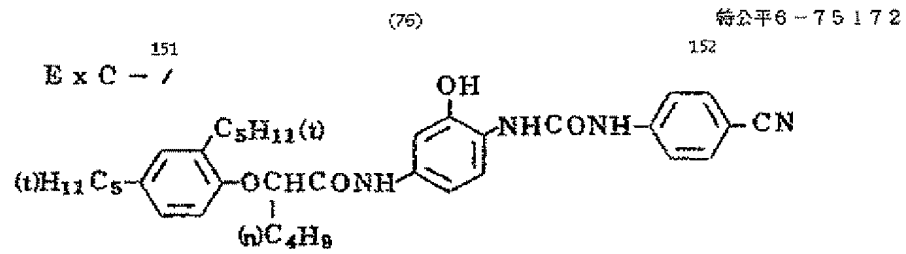
Cpd - 4



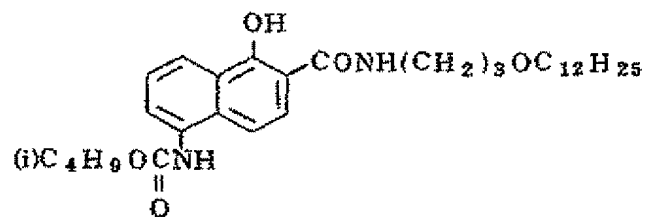
Cpd - 5

40

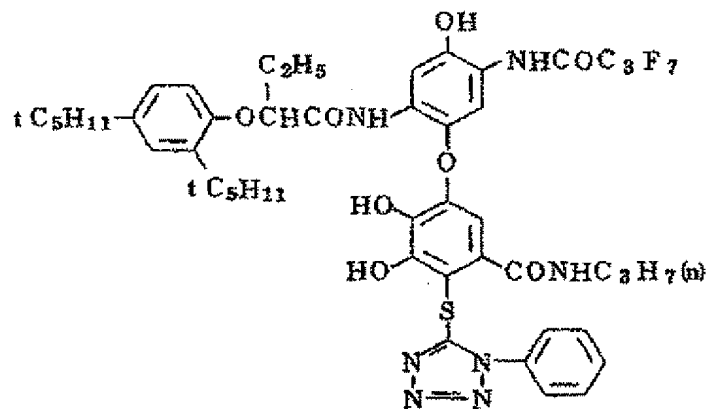




Exc - 2



Exc - 3

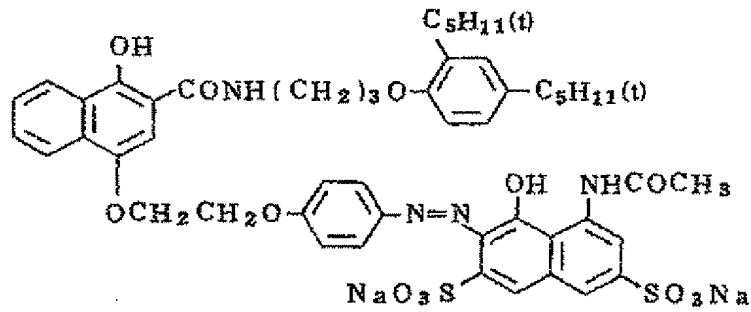


(77)

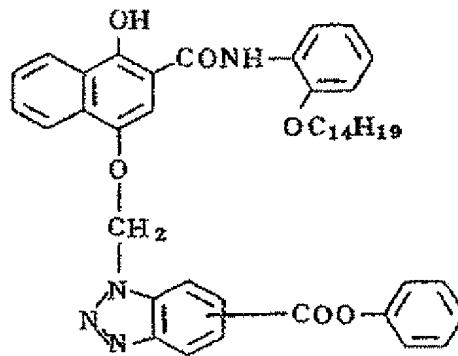
特公平6-75172

154

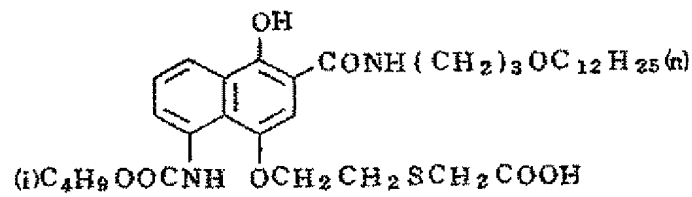
Exc - 4



Exc - 5



Exc - 7

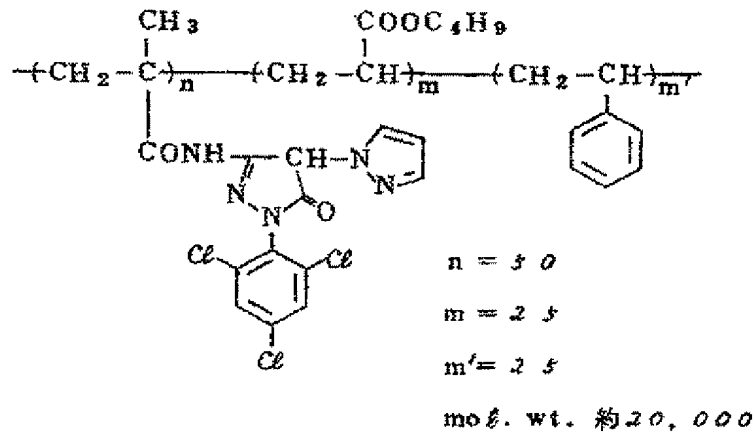


(78)

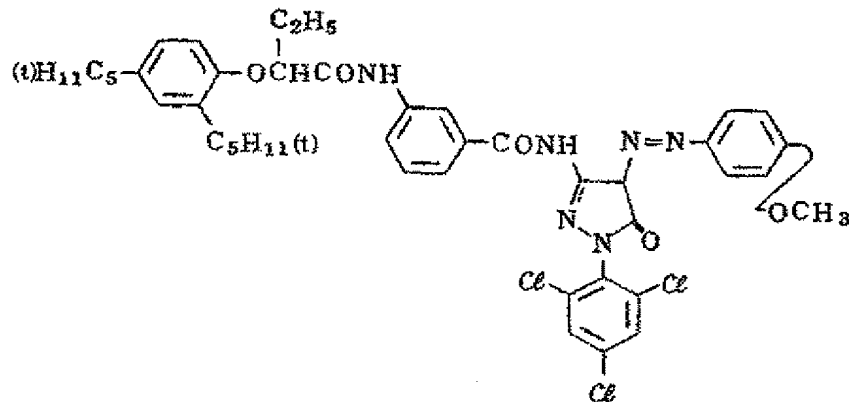
特公平6-75172

155
E x M - 8

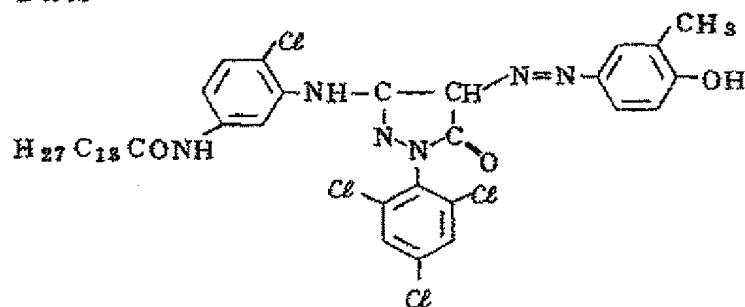
156



E x M - 9



E x M - 10

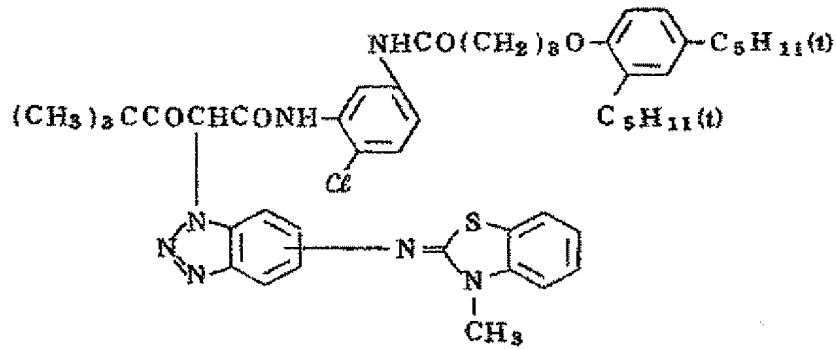


(79)

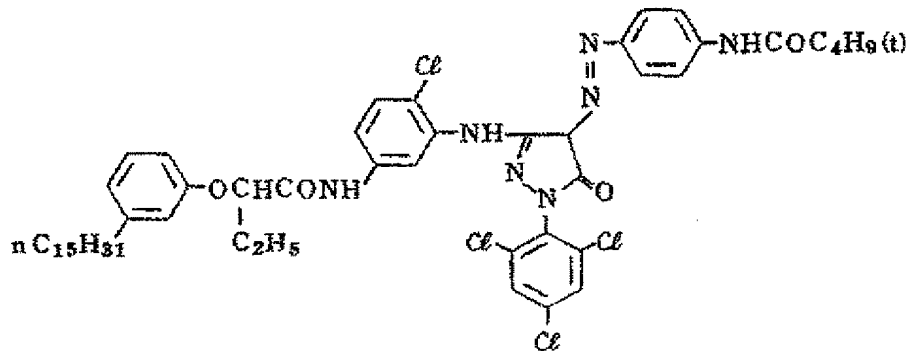
特公平6-75172

157
E x Y - / /

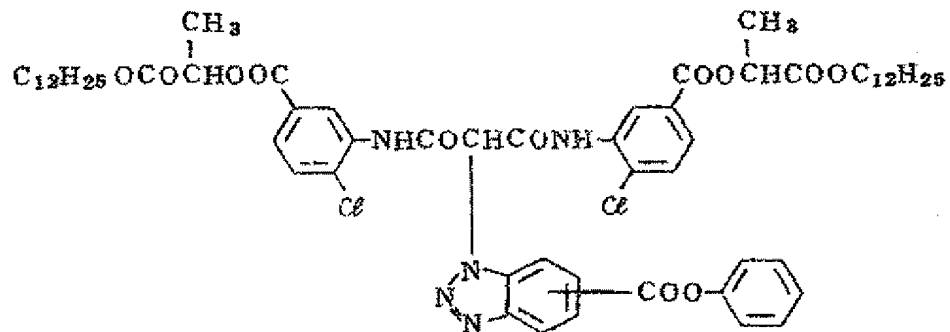
158



E x M - / 2



E x Y - / 3

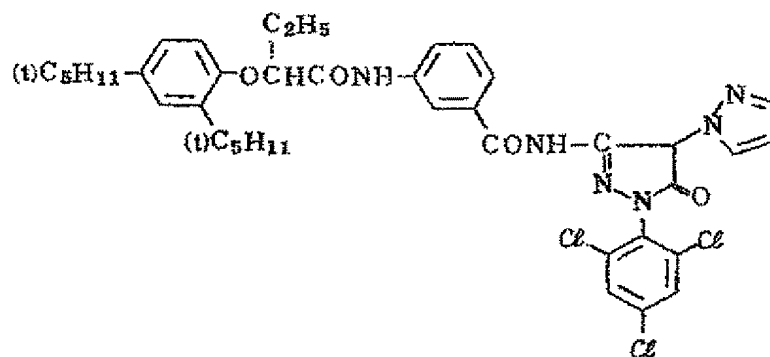


(80)

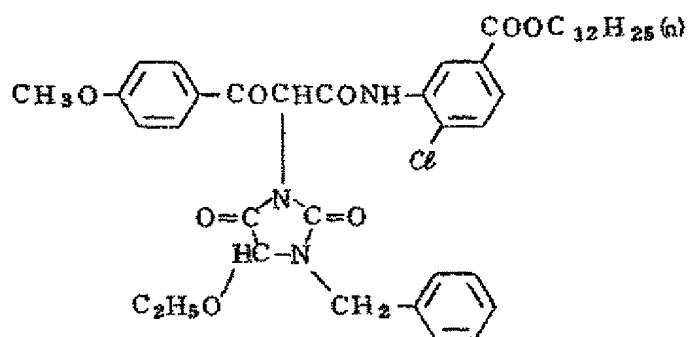
特公平6-75172

Ex M - / #

160



Ex Y - / #

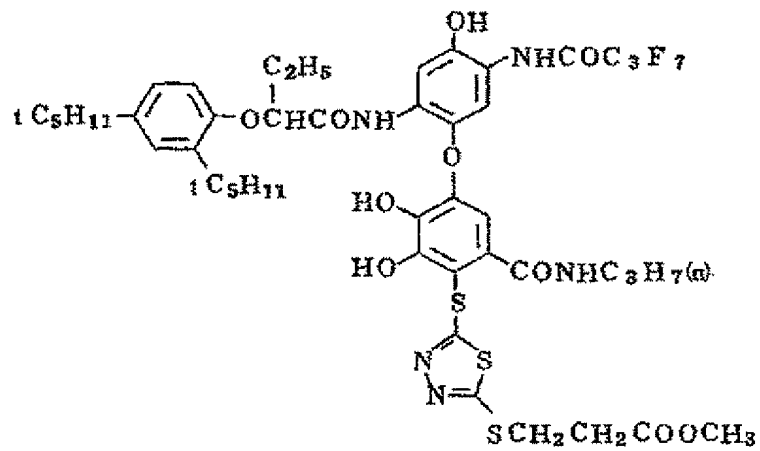


(81)

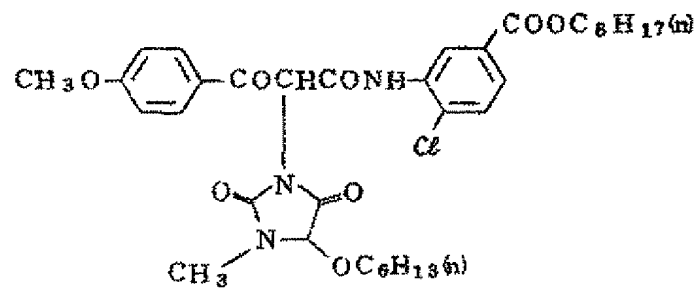
特公平6-75172

Ex C - 16

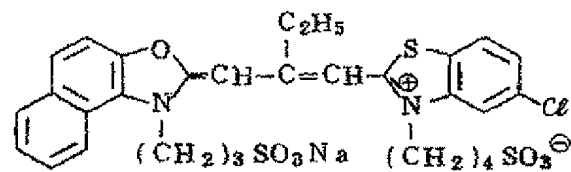
162



Ex Y - 17



Ex S - 1

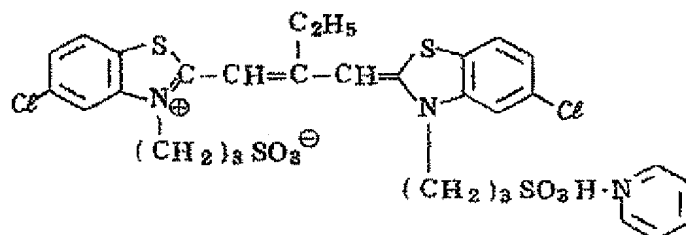


(82)

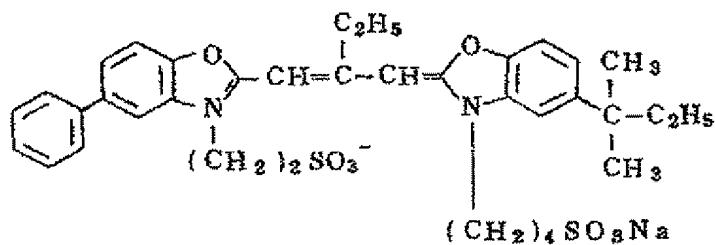
特公平6-75172

163
Ex S - 2

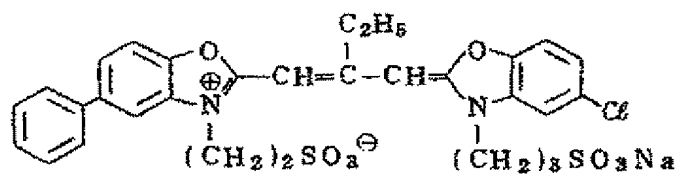
164



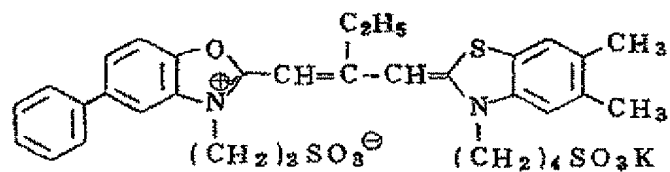
Ex S - 3



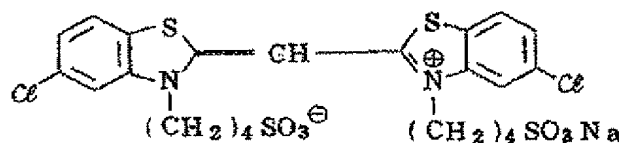
Ex S - 4



Ex S - 5



Ex S - 6

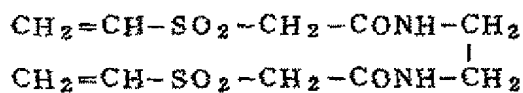


(83)

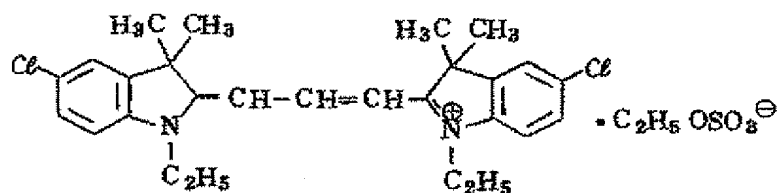
特公平6-75172

165
H - /

166



E x F - /



(試料402~410の作製)
試料402において第3層、第4層のカプラーE×C-2のかわりに表1に示したカプラーA、B、C、D、(2)、(11)、(13)、(20)、(21)にそれぞれ等モルおき

かえた以外、試料401と同様にして作製した。
得られた試料401~410を実施例1の処理工程(III)と同様にしてランニング処理し、残留量を測定した。その結果、実施例1と同様な結果を得た。